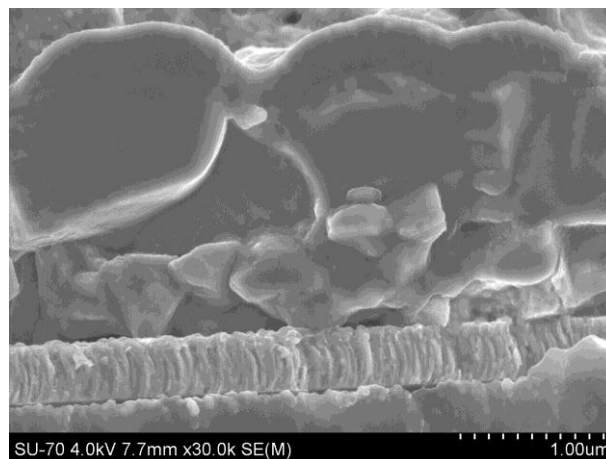




Jennifer Cláudia
Passos Teixeira

Influência de parâmetros de crescimento nas
propriedades de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$





**Jennifer Cláudia
Passos Teixeira**

**Influência de parâmetros de crescimento nas
propriedades de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Mestrado Integrado em Engenharia Física realizada sob a orientação científica do Doutor Joaquim Fernando Monteiro de Carvalho Pratas Leitão, Professor Auxiliar do Departamento de Física da Universidade de Aveiro e Doutor António Ferreira da Cunha, Professor Auxiliar do Departamento de Física da Universidade de Aveiro.

Aos meus pais.

o júri

presidente

Prof. Doutora Teresa Maria Fernandes Rodrigues Cabral Monteiro
Professora Associada com Agregação do Departamento de Física da Universidade de Aveiro.

Prof. Doutor João Manuel de Sá Campos Gil
Professor Associado com Agregação do Departamento de Física da Universidade de Coimbra.

Prof. Doutor Joaquim Fernando Monteiro de Carvalho Pratas Leitão
Professor Auxiliar do Departamento de Física da Universidade de Aveiro.

Prof. Doutor António Ferreira da Cunha
Professor Auxiliar do Departamento de Física da Universidade de Aveiro.

agradecimentos

Começo por agradecer ao Prof. Dr. Joaquim Leitão pela proposta de trabalho, orientação, incentivo, paciência, disponibilidade, dedicação e conhecimentos transmitidos ao longo dos últimos anos.

Ao Prof. Doutor António Cunha pela disponibilidade, apoio e transmissão de conhecimento durante este trabalho.

Ao Bruno Falcão pela ajuda e companhia no laboratório.

À Marta Sousa pela disponibilidade demonstrada durante o trabalho.

Aproveito também para agradecer o apoio dos meus amigos Catarina Moreira, Gonçalo Morais, Tiago Silva, Filipe do Rosário, Diana Cartaxo e Marco Granada. Às minhas amigas, que apesar da distância estão sempre presentes, Inês Carvalho e Cátia Alves. Um agradecimento especial ao Diogo Paiva, pela paciência e ajuda. E claro, aos meus amigos de sempre Mariana, Joana, Luciana e Eduardo.

Por último, um agradecimento muito especial aos meus pais, pelo o amor e apoio incondicional. Não posso de deixar de agradecer à minha tia Lena, Hugo, tia Dora, tio Nelo e Nono por todo amor e compreensão.

Um enorme obrigada a todos.

palavras-chave

$\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, precursores em multicamadas, fluxo de enxofre, caixa de grafite, flutuações de potencial

resumo

Neste trabalho estudam-se filmes finos de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) no sentido de avaliar a influência dos parâmetros de crescimento na morfologia e nas propriedades estruturais e óticas destes filmes de forma a otimizar a sua utilização como camada absorvente em células solares. O número de períodos de precursores metálicos foi variado (1, 2, 4) e a sulfurização foi realizada em caixa de grafite ou em fluxo de enxofre. Os estudos realizados consistiram em análises morfológica, estrutural e ótica com base nas técnicas de SEM, EDS, XRD, espectroscopia de Raman e fotoluminescência. Verificou-se que as amostras sulfurizadas em fluxo de enxofre apresentavam um tamanho de grão médio superior ao observado para as amostras sulfurizadas em caixa de grafite. Adicionalmente, para este último conjunto de amostras, a intensidade da luminescência medida é claramente inferior à obtida para as amostras sulfurizadas em fluxo de enxofre. Por outro lado, o incremento do número de períodos de precursores revelou-se vantajoso tanto do ponto de vista do tamanho de grão como do incremento da razão sinal/ruído da luminescência. A análise estrutural permitiu verificar que a fase de CZTS é dominante em todas as amostras estudadas. Para a amostra com quatro períodos e sulfurizada em fluxo de enxofre, as dependências na potência de excitação e na temperatura permitiram estabelecer um modelo de transições radiativas entre um elétron na banda de condução e um buraco ligado a um nível aceitador sob a influência de flutuações de potencial na banda de valência. A profundidade das flutuações de potencial na banda de valência foi avaliada, obtendo-se o valor de $104,7 \pm 0,4$ meV. Foi estimada uma energia de ionização do nível aceitador de 78 ± 3 meV e um valor para a energia de hiato do CZTS a 17 K na gama 1,467-1,507 eV. Os mecanismos de desexcitação não radiativa foram investigados tendo-se estabelecido dois canais envolvendo, um nível discreto ou uma banda. Os resultados deste trabalho revelaram-se importantes no processo de otimização das técnicas de crescimento em filmes finos de CZTS.

keywords

Cu₂ZnSnS₄, multilayers of precursors, sulphur flux, graphite box, potential fluctuations

abstract

In this work we study Cu₂ZnSnS₄ (CZTS) thin films in order to evaluate the influence of the growth parameters on their morphology and structural and optical properties to optimize the application as absorbent layer in solar cells. The number of periods of metallic precursors was changed (1, 2, 4) and the sulphurization was done in a graphite box or under sulphur flux. The studies consisted of morphological, structural and optical analysis based on SEM, EDS, XRD, Raman spectroscopy and photoluminescence. It was found that the samples sulphurized in sulphur flux had an average grain size higher than that observed for the samples sulphurized in the graphite box. Additionally, the luminescence intensity for the last set of samples is clearly lower than the observed for the samples sulphurized in sulphur flux. Moreover, the increment in the number of periods of metallic precursors proved advantageous both from the viewpoint of grain size as the increase of signal/noise ratio of the luminescence. Structural analysis showed that the CZTS phase is dominant in all studied samples. For the sample with four periods and sulphurized on sulphur flux, the dependences of the emission on the excitation power and temperature allowed to establish a model of radiative recombination between an electron in the conduction band and a hole bound to an acceptor level under the influence of potential fluctuations of the valence band. The depth of the potential fluctuations in the valence band was evaluated, obtaining the value of $104,7 \pm 0,4$ meV. An ionization energy for the acceptor level of 78 ± 3 meV and a band gap at 17 K in the range 1,467-1,507 eV, were estimated. Two non-radiative channels involving, a discrete level or a band, were established. The results of this study have proved relevant in the optimization process of the growth of CZTS thin films.

Conteúdo

Lista de Figuras	iii
Lista de Tabelas	v
1 Introdução	1
2 Fundamentos Teóricos	3
2.1 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$	3
2.1.1 Estrutura cristalina	3
2.1.2 Estrutura eletrônica	4
2.1.3 Fases secundárias	6
2.1.4 Defeitos em CZTS	7
2.2 Microscopia eletrônica de varrimento	8
2.2.1 Espetrometria de raios-X por dispersão em energia	9
2.3 Difração de raios-X	9
2.3.1 Difração de raios-X em CZTS	11
2.4 Espetroscopia de Raman	12
2.4.1 Espetroscopia de Raman em CZTS	13
2.5 Fotoluminescência	14
2.5.1 Pares dador-aceitador	16
2.5.2 Flutuações de potencial	18
2.5.3 Fotoluminescência em CZTS	20
3 Procedimento experimental	23
3.1 Estrutura nominal das amostras	23
3.2 SEM e EDS	24
3.3 Difração de raios-X	24
3.4 Espetroscopia de Raman	24
3.5 Fotoluminescência	25
4 Resultados experimentais	27
4.1 Análise morfológica e composição química	27
4.2 Análise estrutural	31
4.2.1 Caracterização estrutural por difração de raios-X	31
4.2.2 Caracterização estrutural por espectroscopia de Raman	33
4.3 Caracterização ótica por fotoluminescência	37
5 Conclusões e trabalho futuro	45

Bibliografía

47

Lista de Figuras

2.1	Representação das estruturas cristalinas da kesterite (a), estanhite (b) e PMCA (c) para o caso do CZTS. Em (a) encontram-se representados os parâmetros de rede a e c. Adaptado de [19].	3
2.2	a) Diagrama de interação molecular que ilustra os níveis de energia de um elétron (zona a cinzento do lado esquerdo) e estrutura do CZTS (lado direito) [22]. b) Diagrama das bandas de energia para o CZTS na estrutura kesterite ao longo das direções [110] e [001] [24].	5
2.3	Alinhamento de bandas de energia para diferentes materiais utilizados em células solares. As linhas tracejadas a vermelho representam os valores do nível de Fermi considerado nos cálculos teóricos em cada material [33].	6
2.4	Secção isotérmica do sistema $\text{Cu}_2\text{S} - \text{SnS}_2 - \text{ZnS}$ a 670 K. Adaptado de [37].	7
2.5	Níveis de energia obtidos por cálculos teóricos para defeitos intrínsecos localizados no hiato do CZTS. Adaptado de [32].	8
2.6	Representação esquemática da radiação emitida pela amostra e o volume relativo de emissão para diferentes radiações. Adaptado de [41, 42].	9
2.7	Condição de difração de Bragg numa família de planos espaçados de uma distância d_{hkl} . Adaptado de [43].	10
2.8	Simulações de difratogramas de XRD em a) para o CZTS com estrutura kesterite 1), estanhite 2) e PMCA 3) e em b) para o CZTS 1), CTS 2) e ZnS 3). Adaptado de [19] e [36].	11
2.9	Espectro de Raman representativo de uma camada de CZTS à temperatura ambiente [40].	14
2.10	(a) Representação da dependência na potência da posição do máximo da energia da luminescência simulada para GaP [62]; (b) Dependência na potência de excitação da intensidade para $\text{Cu}_x\text{Ga}_y\text{Se}_2$ [69].	18
2.11	Diagrama de bandas de energia e transições radiativas para semicondutores fortemente dopados. A densidade de estados está representada no lado esquerdo.	19
2.12	Espectros de fotoluminescência de filme fino de CZTS, rico em Zn e pobre em Cu, para diferentes temperaturas. A excitação foi realizada pela linha 488 nm do laser de Ar^+ . A intensidade de emissão entre 0,8 e 1,18 eV para o espectro de 5 K foi ajustada à equação 2.20. Adaptado de [12].	21
3.1	Descrição das etapas de deposição, crescimento e fabricação da célula de CZTS. Em a) está indicada a ordem de deposição dos precursores metálicos. O crescimento da camada absorvente de CZTS (b)) foi efetuada segundo um de dois métodos diferentes: sulfuração em caixa de grafite ou sulfuração em fluxo de enxofre. Em c) está indicada a estrutura final da célula.	23
3.2	Representação esquemática do sistema experimental usado para as medidas de fotoluminescência.	25

4.1	Micrografias de SEM das amostras sulfurizadas em caixa de grafite, em que a), b) e c) mostram a superfície e d), e) e f) mostram a secção transversal das amostras GB_1xZTC, GB_2xZTC e GB_4xZTC, respetivamente.	27
4.2	Micrografias de SEM das amostras sulfurizadas em fluxo de enxofre, em que a), b) e c) mostram a superfície e d), e) e f) mostram a secção transversal das amostras SF_1xZTC, SF_2xZTC e SF_4xZTC, respetivamente. Em g) e h) mostram-se os perfis de concentração determinados por EDS para as amostras SF_2xZTC e SF_4xZTC, respetivamente.	29
4.3	Difratogramas de XRD das amostras sulfurizadas em caixa de grafite.	31
4.4	Difratogramas de XRD das amostras sulfurizadas em fluxo de enxofre.	32
4.5	Espetros de Raman para as amostras sulfurizadas em caixa de grafite. Os modos de vibração principais foram identificados de acordo com as respetivas fases cristalinas.	34
4.6	Espetros de Raman para as amostras sulfurizadas em fluxo de enxofre. Os modos de vibração principais foram identificados de acordo com as respetivas fases cristalinas.	35
4.7	Espetros de fotoluminescência para amostras sulfurizadas em caixa de grafite (a)) e em fluxo de enxofre (b)). A excitação foi feita com o comprimento de onda de 514,5 nm e uma potência de 90 mW. A temperatura de medição foi de: a) 6 K; b) 17 K.	37
4.8	a) e b) Dependência na potência de excitação da intensidade da luminescência para a amostra SF_4xZTC medida a 17 K com excitação no comprimento de onda de 514,5 nm. c) e d) Ajustes dos espetros medidos para as potências de 2,30 e 216 mW.	38
4.9	Dependência na potência de excitação da intensidade da luminescência (preto) e da posição do máximo da energia (azul) para a amostra SF_4xZTC. Os ajustes a vermelho foram efetuados com a equação $I \propto L^k$	39
4.10	a) Dependência na temperatura da intensidade da luminescência para a amostra SF_4xZTC medida com uma potência de excitação de 90 mW e excitada com o comprimento de onda de 514,5 nm. b) e c) Ajustes dos espetros medidos para as temperaturas de 17 K e 148 K.	40
4.11	Dependência na temperatura da intensidade da luminescência (preto) e da posição do máximo da energia (azul) para a amostra SF_4xZTC, para uma potência de excitação de a) 90 mW e b) 450 mW. O ajuste a vermelho foi efetuado com a equação 2.15.	41
4.12	Espetros de fotoluminescência para amostras SF_4xZTC medido a 17 K. A excitação foi feita com o comprimento de onda de 514,5 nm e uma potência de excitação de 90 mW. a) Ajuste Banda- <i>Tail</i> , b) Banda-Banda e c) Banda-Impureza.	42
4.13	Diagrama de bandas de energia e identificação de algumas transições radiativas. Os valores da posição espetroscópica e os estimados para a energia de activação do nível aceitador e valor quadrático médio das flutuações de potencial são indicados.	42
4.14	Espetros de fotoluminescência para as amostras sulfurizadas em caixa de grafite medidos a 6 K e respetivos ajuste Banda- <i>Tail</i> à região de menores energias. Espetros de fotoluminescência para as amostras sulfurizadas em fluxo de enxofre medidos a 17 K e respetivo ajuste Banda-Impureza à região de menores energias. A excitação foi feita com o comprimento de onda de 514,5 nm e uma potência de excitação de 90 mW.	43

Lista de Tabelas

1.1	Média de preços nos últimos 12 meses e abundância na crosta terrestre de alguns metais utilizados em células solares baseadas em Cu [13, 14].	2
2.1	Parâmetros de rede e respetiva distorção tetragonal identificados a partir da literatura. . . .	4
2.2	Energia de hiato do CZTS a partir de diferentes cálculos teóricos e resultados experimentais.	5
2.3	Massa efetiva para os eletrões (m_{c1}) e buracos (m_{v1} , m_{v2} e m_{v3}) no ponto Γ para as estruturas kesterite e estanhite do CZTS. A interação <i>spin</i> -órbita está incluída. As massas transversais \perp foram determinadas a partir da dispersão de energia nas direções [110] e [010], enquanto as massas longitudinais \parallel foram determinadas a partir da dispersão na direção [001] [24]. . . .	6
3.1	Descrição das condições de sulfurização.	24
4.1	Razões entre concentrações atômicas para as amostras sulfurizadas em caixa de grafite, a partir da análise de resultados de EDS de superfície. Os valores nominais para o crescimento em caixa de grafite são indicados assim como as razões correspondentes à estequiometria. . .	28
4.2	Razões entre concentrações atômicas para as amostras sulfurizadas em fluxo de enxofre, a partir da análise de resultados de EDS de superfície. Os valores nominais para o crescimento em fluxo de enxofre são indicados assim como as razões correspondentes à estequiometria. . .	30
4.3	Parâmetros de rede a e c calculados a partir das posições das reflexões (200) e (112) para as amostras sulfurizadas em caixa de grafite. A distorção tetragonal é calculada com base nos valores de a e c para cada amostra.	32
4.4	Parâmetros de rede a e c calculados a partir das posições das reflexões (200) e (112) para as amostras sulfurizadas em fluxo de enxofre. A distorção tetragonal é calculada com base nos valores de a e c para cada amostra.	33
4.5	Frequências dos modos de vibração de Raman e respetiva atribuição à fase cristalina, estrutura, e modo de simetria propostos para o CZTS, em comparação com os dados experimentais relatados na literatura em [40], [16], [80], [74], [81], [82] com as frequências calculadas para o CZTS para as estruturas kesterite (estanhite) apresentados em [19]	36
4.6	Parâmetros de ajuste da equação 2.15 à variação da intensidade da luminescência com a temperatura a uma potência de excitação de 90 e 450 mW.	41
4.7	Parâmetros de ajuste da equação 2.15 à variação da intensidade da luminescência com a temperatura a uma potência de excitação de 90 e 450 mW.	43

Capítulo 1

Introdução

Acontecimentos recentes a nível ambiental, económico e de segurança energética apontam para grandes desafios: o nível de emissões de dióxido de carbono (CO_2) atingiu um pico histórico, a economia global está num estado frágil e a demanda de energia continua a aumentar. Nos últimos dois anos assistiu-se ao derramamento de petróleo na plataforma da Deepwater Horizon, ao largo do Golfo do México, o acidente nuclear de Fukushima, no Japão, e a Primavera Árabe, que levou a interrupções no fornecimento de petróleo proveniente do norte da África. Este conjunto de circunstâncias enfatiza a necessidade de repensar o sistema de energia global [1].

A luz solar é o mais abundante de todos os recursos energéticos. Nos últimos anos a implantação da tecnologia fotovoltaica tem aumentado de forma consistente. De 2000 a 2011, impulsionada pelo apoio político, a energia solar fotovoltaica foi a tecnologia das energias renováveis que mais cresceu em todo o mundo, com um crescimento médio anual acima de 40% neste período. No entanto, este crescimento tem-se concentrado em apenas alguns mercados (Alemanha, Itália, Estados Unidos e Japão) e, mesmo assim, representa apenas uma pequena fração do consumo total de energia. A implantação da tecnologia fotovoltaica dependerá, para além do apoio das políticas públicas no curto e médio prazo, do grau de inovação contínua traduzido no desenvolvimento de células solares com baixo custo, com alta eficiência e menos prejudiciais ao meio ambiente [2].

No âmbito da tecnologia de segunda geração, a qual é baseada em filmes finos, o $\text{CuIn}_{(1-x)}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ (CIGS, do inglês *Copper, Indium, Gallium* e *Selenium*) é aquele que apresenta uma maior eficiência em células de laboratório (20,3%) [3]. No entanto, as células solares CIGS têm na sua composição materiais pouco abundantes na crosta terrestre, com um elevado grau de toxicidade (selénio) e dispendiosos, como mostra a tabela 1.1. Assim, considerando aplicações em larga escala, uma célula solar alternativa com elementos abundantes e menos dispendiosos será desejável. Portanto, o $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS, do inglês *Copper, Zinc, Tin* e *Sulfur*) surge como uma alternativa mais sustentável. Como é possível ver pela tabela 1.1, o zinco e estanho são mais baratos e mais abundantes na crosta terrestre que o índio e o gálio, para além de não utilizar elementos com um grande grau de toxicidade como o Se. Assim, o desenvolvimento desta tecnologia é de grande importância, pois pode representar um substituto viável para o CIGS caso se seja capaz de atingir eficiências comparáveis. Para além das vantagens relativas aos seus elementos, o CZTS apresenta propriedades que o tornam adequado para a camada absorvente em células solares, é um material de hiato eletrónico direto, entre 1.45-1.6 eV, com condutividade tipo-p e um coeficiente de absorção ótico superior a 10^4cm^{-1} na gama espectral do visível [4-6].

Apesar de ainda ser necessário otimizar o crescimento de filmes finos de CZTS, a sua deposição é feita com sucesso através de várias técnicas. A deposição dos precursores pode ser feita em condições de vácuo ou de não vácuo. No primeiro caso pode-se referir as técnicas de evaporação por feixe de elétrons e pulverização catódica com magnetrão por radiofrequência. No segundo caso *spray pyrolysis*, método sol-gel e deposição por sol-gel em substrato girante são exemplos [4,7-12]. O CZTS é formado, na maior parte dos casos, por uma sulfurização dos precursores. As melhores células solares foram

Tabela 1.1: Média de preços nos últimos 12 meses e abundância na crosta terrestre de alguns metais utilizados em células solares baseadas em Cu [13, 14].

Metais	Preço (\$/Kg)	Abundância (ppb por peso)
Zn	2,75	79 000
Cu	8,27	68 000
Sn	29,01	22000
In	758,00	160
Ga	798,99	19000

fabricadas seguindo a estrutura: SLG/Mo/CZTS/CdS/i-ZnO/ZnO:Al, a qual foi otimizada para as células de CIGS. Até agora a eficiência máxima alcançada para células solares de CZTS foi de 8,4%, produzida por evaporação térmica dos precursores em vácuo e subsequente recozimento [15]. Esta eficiência ainda é consideravelmente mais baixa que os 20,3% obtidos para as células des CIGS. As principais barreiras para o melhoramento da eficiência estão associadas à incerteza nas propriedades físicas, complexidade da estrutura do CZTS e à dificuldade de controlo da composição no crescimento dos filmes finos. Neste sentido, é muito importante relacionar as razões atômicas dos filmes crescidos com uma caracterização física e de desempenho das células o mais abrangente possível, de forma a otimizar esta última.

Infelizmente, as semelhanças entre propriedades de outras fases cristalinas para além das do CZTS, tais como Cu_2SnS_3 (CTS) e ZnS, torna difícil a identificação das fases presentes nos filmes finos de CZTS apenas através de medidas de Difração de Raios-X. Ainda que a difração de neutrões possa ser usada para diferenciar as estruturas do CZTS, uma técnica mais acessível seria preferível. A espectroscopia de Raman tem-se mostrado uma ferramenta eficiente na distinção entre CZTS, CTS e ZnS [16].

A fotoluminescência é um dos métodos óticos mais importantes para a caracterização de materiais semicondutores que sejam potencialmente aplicáveis em sistemas fotovoltaicos. Esta técnica permite a obtenção de informações importantes sobre a estrutura de níveis eletrónicos do material assim como dos mecanismos de recombinação radiativos e não radiativos. As transições óticas no CZTS têm sido discutidas essencialmente nos termos da dependência com composição e grau de dopagem. Diferentes tipos de transições radiativas foram identificadas. No entanto, a luminescência é normalmente dominada por transições radiativas envolvendo flutuações de potencial nas bandas de valência e/ou condução, resultantes do carácter degenerado e da eventual compensação entre dadores e aceitadores. Adicionalmente, tem sido referida a possibilidade de existência da recombinação de pares dador-aceitador (DAP) [12, 17].

Este trabalho propõe-se comparar em primeiro lugar duas técnicas de sulfurização, caixa de grafite ou fluxo de enxofre, e tentar identificar vantagens e desvantagens de um sobre o outro. Em segundo lugar, o estudo da influência do número de períodos de precursores metálicos (ZTC) sobre as propriedades físicas da camada de CZTS. Por último, pretende-se avaliar a natureza das transições radiativas das amostras crescidas e comparar as respetivas propriedades óticas com os métodos de crescimento utilizados. Neste trabalho foram crescidos dois conjuntos de amostras, um para sulfurização em caixa de grafite e um para sulfurização em fluxo de enxofre. Em cada um deles variou-se adicionalmente o número de períodos de precursores Zn/Sn/Cu (ZTC) de forma a obter-se 1, 2 e 4 períodos de precursores ZTC. A morfologia e composição foram caracterizadas por Microscopia Eletrónica de Varrimento e Espectrometria de Raios-X por Dispersão de Energia. O estudo da qualidade cristalina e identificação das fases presentes nos filmes foi feita a partir Difração de Raios-X e Espectroscopia de Raman. As propriedades óticas do material foram estudadas fundamentalmente por Fotoluminescência.

Capítulo 2

Fundamentos Teóricos

2.1 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$

2.1.1 Estrutura cristalina

O CZTS é uma liga quaternária pertencente à família de compostos $\text{I}_2\text{-II-IV-VI}_4$ que, de acordo com a regra do octeto, pode apresentar um arranjo atômico correspondente a três estruturas cristalinas diferentes: kesterite (grupo espacial $\bar{I}4$), estanhite (grupo espacial $\bar{I}42m$) e mistura primitiva CuAu (PMCA) (grupo espacial $P\bar{4}2m$). Estas três estruturas cristalinas encontram-se representadas na figura 2.1 [18].

De modo a uma melhor compreensão da origem destas três estruturas, partir-se-á dos compostos ternários do tipo I-III-VI_2 que normalmente adotam a estrutura cristalina da calcopirite (grupo espacial $\bar{I}42d$) ou então tipo-CuAu, sendo que ambas respeitam a regra do octeto e são obtidas a partir da blenda de zinco. A estrutura kesterite é então o resultado de uma redução de simetria da estrutura calcopirite, surgindo da substituição dos catiões do grupo III por dois átomos dos grupos II e IV. Já as estruturas da estanhite e PMCA são obtidas a partir da estrutura tipo-CuAu [18]. É

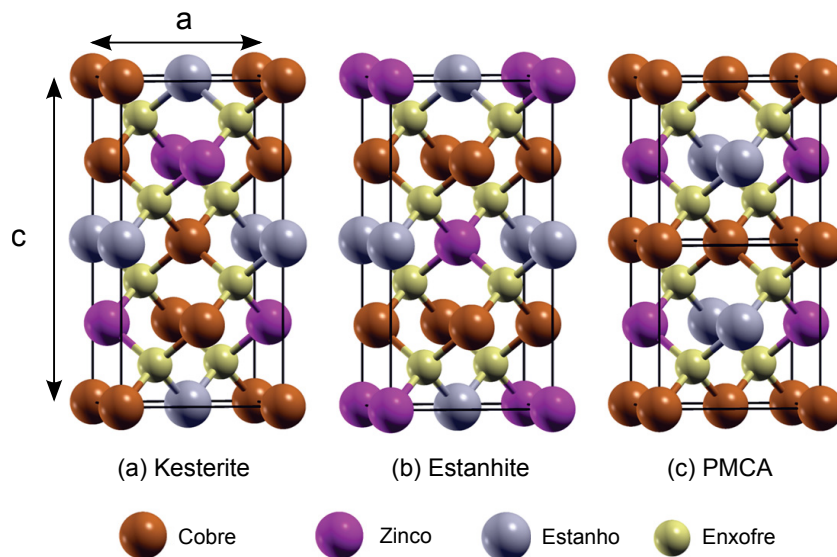


Figura 2.1: Representação das estruturas cristalinas da kesterite (a), estanhite (b) e PMCA (c) para o caso do CZTS. Em (a) encontram-se representados os parâmetros de rede a e c. Adaptado de [19].

possível encontrar na literatura uma explicação alternativa quanto à origem da estrutura kesterite e

estanhite: segundo Schorr *et al.* [20] a estanhite é obtida a partir da redução de simetria da calcopirite e a kesterite é obtida a partir alteração da posição dos cátions da estanhite.

A kesterite e a estanhite são estruturas tetragonais de corpo centrado com $c \approx 2a$, podendo ser pensadas também como duas redes cúbicas de faces centradas (FCC) de enxofre (S) empilhadas uma sobre a outra em que os átomos de Cu, Zn e Sn ocupam metade das posições tetraédricas dentro da rede FCC (ver figura 2.1), e a estrutura de PMCA é tetragonal com $c \approx a$. Estruturalmente a kesterite e a estanhite diferem no ordenamento dos cátions Cu e Zn. A estrutura cristalina do tipo kesterite é caracterizada por apresentar planos alternados contendo cátions: Cu e Zn ou Cu e Sn. No caso da estanhite e PMCA existe a alternância de um plano contendo Cu com um plano contendo Zn e Sn. Na estanhite os átomos Zn e Sn trocam as suas posições de camada para camada, o que não acontece na estrutura PMCA, permitindo a distinção entre as duas estruturas [19].

É consensual na literatura que a kesterite é a fase mais estável do CZTS, apresentando uma energia total menor comparativamente às fases da estanhite e PMCA. Esta correspondência da energia com a fase é consistente com o conhecimento relativo à liga ternária I–III–VI₂, para a qual a energia de formação é menor para a fase calcopirite relativamente à tipo-CuAu. Como a substituição dos cátions na passagem da calcopirite para a kesterite é feita entre vizinhos (III→II e IV), sendo que o tamanho destes não difere muito, daí as energias de formação destas duas fases serem próximas e menores que a da tipo-CuAu e suas derivadas, estanhite e PMCA. No entanto, as energias de formação entre a kesterite e a estanhite são próximas, variando entre 3 e 5 meV/átomo, o que indica que estas duas fases poderão coexistir no CZTS [18-20]. Segundo Cheng *et al.* a estrutura de estanhite pode ser vista como a estrutura da kesterite, mas apresentando um desordenamento nas camadas de Cu e Zn [18].

Medidas utilizando difração de neutrões realizadas por Schorr *et al.* [20, 21] mostram a existência de desordem parcial na fase kesterite. Os planos (001) que contêm Cu e Zn apresentam desordem na posição dos átomos, enquanto nos planos que contêm Cu e Sn, os átomos mantêm as posições originais da estrutura kesterite. De notar que esta desordem parcial na fase kesterite tem uma maior energia que as outras fases até aqui apresentadas, uma vez que não respeita a regra do octeto [18].

Um parâmetro estrutural com consequências importantes na estrutura eletrônica é a distorção tetragonal, isto é, quando a razão entre os parâmetros de rede c e duas vezes a se desvia da unidade, $c/2a \neq 1$. A distorção tetragonal leva a um desvio do campo cristalino e, por consequência, a um máximo não degenerado no topo da banda de valência. O sinal do campo cristalino é importante para a simetria do topo da banda de valência que por sua vez se reflecte na massa efetiva.

Tabela 2.1: Parâmetros de rede e respetiva distorção tetragonal identificados a partir da literatura.

Estudo	Kesterite			Estanhite			PMCA		
	a (Å)	c (Å)	$\frac{c}{2a}$	a (Å)	c (Å)	$\frac{c}{2a}$	a (Å)	c (Å)	$\frac{c}{2a}$
Teórico [18]	5,467	-	0,999	5,458	-	1,004	5,459	-	1,005
Teórico [22]	5,466	10,929	1,000	5,460	10,976	1,005	5,478	10,942	0,999
Teórico [22]	5,448	10,889	0,999	5,438	10,941	1,006	5,464	10,857	0,993
Experimental [23]	5,424	10,861	1,001						

2.1.2 Estrutura eletrônica

Os cálculos da estrutura de bandas de energia do CZTS revelam um hiato direto no ponto Γ da primeira zona de Brillouin [24]. Através da análise da tabela 2.2 é possível verificar que cálculos baseados na Teoria do Funcional de Densidade (DFT, *Density Functional Theory*), na Aproximação de Densidade Local (LDA, *Local Density Approximation*), Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA, *Generalized Gradient Approximation*) e PBE (iniciais dos nomes dos autores, Perdew-Burke-Ernzerhof) mostraram-se ineficientes na estimativa da energia de hiato do CZTS, apresentando valores muito abaixo daqueles obtidos experimentalmente [25, 26]. No entanto, métodos como o HSE (*Heyd-Scuseria-Ernzerhof Hybrid Functional*) e outros que derivam deste apontam para uma energia de hiato

próxima de 1,5 eV, o que está em concordância com resultados experimentais. Este valor de 1,5 eV é considerado próximo do ideal para a camada absorvente de células solares.

Tabela 2.2: Energia de hiato do CZTS a partir de diferentes cálculos teóricos e resultados experimentais.

Estudo	Método	Kesterite	Estanhite	PMCA
		E_g (eV)	E_g (eV)	E_g (eV)
[18]	HSE06 (GGA)	1,50 (0,09)	1,38 (-0,3)	1,35 (-0,06)
[22]	HSE (PBE)	1,487 (0,096)	1,295 (-0,03)	-
[27]	HSE (PBE) (GW)	1,39 (0,28) (1,57)	1,26 (0,17) (1,40)	-
[26]	HSE (LDA) (GGA+U) (scGW)	1,52 (0,09) (0,86) (1,64)	1,27 (-0,11) (0,63) (1,33)	-
[4, 7, 24]	Experimental	1,45-1,6	-	-
[28, 29]	Experimental	-	1,46-1,51	-

A magnitude do hiato do CZTS pode ser entendida de acordo com a natureza química dos estados das bandas de valência e condução. O caráter orbital predominante de cada banda encontra-se indicado na figura 2.2 a). De uma análise da figura 2.2 b) pode-se observar que o mínimo da banda de condução resulta da hibridização dos estados s do catião Sn e p do anião S. No que diz respeito à banda de valência, esta é desdobrada no ponto Γ , resultado do campo cristalino e da interação spin-órbita [24]. O topo da banda de valência resulta essencialmente da contribuição das orbitais d do Cu e p do S. Cálculos teóricos mostram que a influência do Zn nos extremos das duas bandas é diminuta [24].

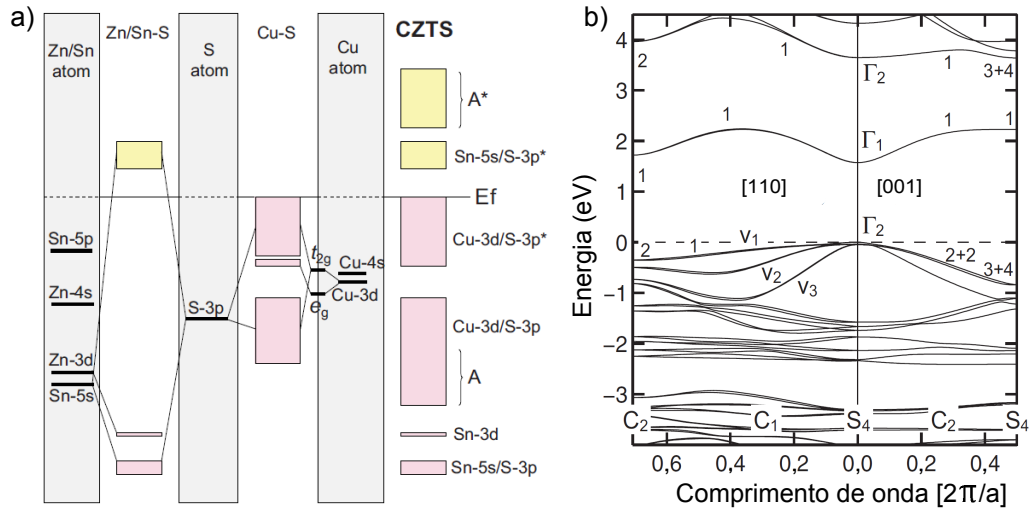


Figura 2.2: a) Diagrama de interação molecular que ilustra os níveis de energia de um elétron (zona a cinzento do lado esquerdo) e estrutura do CZTS (lado direito) [22]. b) Diagrama das bandas de energia para o CZTS na estrutura kesterite ao longo das direções [110] e [001] [24].

Embora pequenas variações nos parâmetros de rede a e c tenham efeitos negligenciáveis no hiato, existe uma grande variação do mesmo com a variação da posição dos aniões. Esta variação é semelhante tanto para o topo da banda de valência como para o mínimo da banda de condução [25, 26]. A dependência entre a posição dos aniões e a energia de hiato está essencialmente relacionada com o facto do deslocamento dos aniões estar diretamente dependente da ligação entre Cu e S que, como já foi referido, influenciam as propriedades eletrónicas do topo da banda de valência, enquanto que o anião S também tem influência no mínimo da banda de condução [25, 30]. De notar que a posição do topo da banda de valência tem implicações importantes na formação de defeitos (secção 2.1.4) [26].

O alinhamento das bandas de energias para um conjunto de materiais, alguns utilizados como camada absorvente em células solares de filmes finos, encontra-se representado na figura 2.3. A

partir do conhecimento de cálculos teóricos para a estrutura de bandas, é esperada uma determinada tendência química na natureza das bandas. A energia do topo da banda de valência aumenta com o aumento do número atômico do anião devido à baixa energia de blindagem do estado p . Aumenta também com o aumento do número atômico do catião, porque o grande comprimento da ligação reduz o acoplamento entre as orbitais p do catião e anião, aumentando assim as energias de ligação do topo da banda de valência, e aumenta o acoplamento do estado d do catião e p do anião [31]. Pode-se ver pela figura 2.3 que a heterojunção entre o CdS e o CZTS apresenta um alinhamento tipo II esta é uma característica importante uma vez, que é a heterojunção que constitui normalmente a junção p-n das células solares com camada absorvente de CZTS [32].

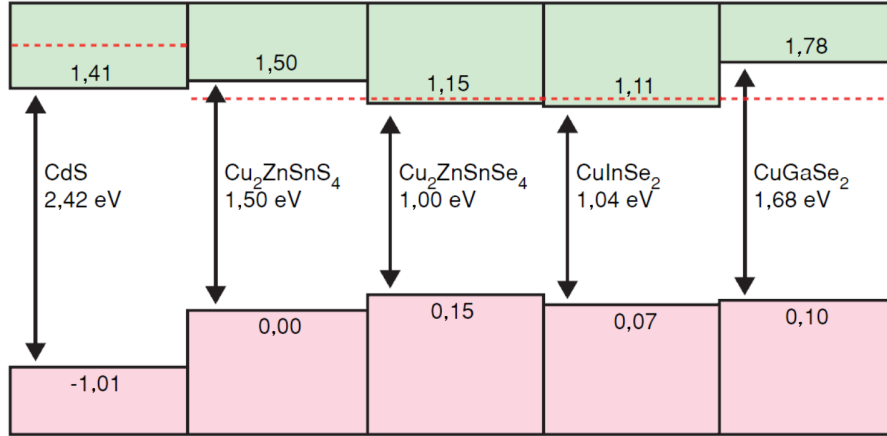


Figura 2.3: Alinhamento de bandas de energia para diferentes materiais utilizados em células solares. As linhas tracejadas a vermelho representam os valores do nível de Fermi considerado nos cálculos teóricos em cada material [33].

As propriedades da estrutura de bandas influenciam os parâmetros da massa efetiva, tanto para os elétrons como para os buracos. Estas massas efetivas, para as estruturas kesterite e estanhite, encontram-se na tabela 2.3. É possível verificar que a massa efetiva dos elétrons para a banda de condução com menor energia é aproximadamente isotrópica, enquanto a massa efetiva dos buracos para a banda de valência com maior energia apresenta uma grande anisotropia [24].

Tabela 2.3: Massa efetiva para os elétrons (m_{c1}) e buracos (m_{v1} , m_{v2} e m_{v3}) no ponto Γ para as estruturas kesterite e estanhite do CZTS. A interação *spin*-órbita está incluída. As massas transversais \perp foram determinadas a partir da dispersão de energia nas direções [110] e [010], enquanto as massas longitudinais \parallel foram determinadas a partir da dispersão na direção [001] [24].

	$m_{c1}^{\parallel}(m_0)$	$m_{c1}^{\perp}(m_0)$	$m_{v1}^{\parallel}(m_0)$	$m_{v1}^{\perp}(m_0)$	$m_{v2}^{\parallel}(m_0)$	$m_{v2}^{\perp}(m_0)$	$m_{v3}^{\parallel}(m_0)$	$m_{v3}^{\perp}(m_0)$
Kesterite	0,20	0,18	0,22	0,71	0,35	0,52	0,76	0,26
Estanhite	0,18	0,17	0,84	0,33	0,27	0,88	0,17	0,73

2.1.3 Fases secundárias

O CZTS tem vindo a ser crescido com sucesso a partir de diferentes técnicas [4,7-12]. No entanto, o crescimento unicamente da fase de CZTS é pouco provável uma vez que este material é uma liga quaternária, existindo várias fases secundárias envolvendo os vários elementos constituintes do CZTS. Examinando a estabilidade termodinâmica do CZTS verifica-se que a região quimicamente estável para a formação de CZTS em condições estequiométricas (2:1:1:4) é pequena, tornando-se muito difícil a obtenção de uma única fase de CZTS [32, 34]. Tome-se, como exemplo, a secção isotérmica

do sistema $\text{Cu}_2\text{S} - \text{SnS}_2 - \text{ZnS}$ a 670 K apresentado na figura 2.4. Facilmente se verifica que basta um pequeno desvio da região quimicamente estável para que haja a formação de outras fases como o Cu_2S , o ZnS , o SnS_2 e o Cu_2SnS_3 (CTS), que devem ser evitadas para a otimização do desempenho das células solares. De entre estas, as fases de CTS e ZnS estão frequentemente presentes em amostras de CZTS crescidas em diferentes condições [35]. Note-se que a energia necessária para separar a fase estequiométrica do CZTS em ZnS e CTS é apenas da ordem de 0,1 eV [36]. De igual forma, o crescimento de CZTS com composições pobres em Zn e ricas em Cu favorece o aparecimento do CTS, enquanto as composições ricas em Zn e pobres em Cu, usadas com a finalidade de desenvolver células solares com melhor desempenho, favorecem essencialmente o aparecimento da fase ZnS . Chen *et. al* [34] sugere ser necessária uma composição rica em Zn e pobre em Cu para que seja possível crescer material contendo apenas CZTS.

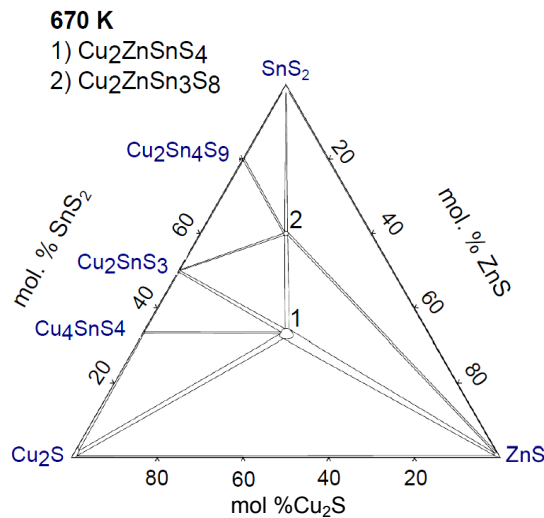


Figura 2.4: Secção isotérmica do sistema $\text{Cu}_2\text{S} - \text{SnS}_2 - \text{ZnS}$ a 670 K. Adaptado de [37].

2.1.4 Defeitos em CZTS

A compreensão e controlo dos defeitos é crucial no incremento da qualidade cristalina dos filmes de CZTS e, conseqüentemente, do desempenho das células solares. Tratando-se o CZTS de uma liga quaternária são muitas as possibilidades de defeitos pontuais que poderão existir, tais como, lacunas, átomos em posições trocadas e átomos em posições intersticiais.

De acordo com os estudos teóricos realizados até agora, o defeito com menor energia de formação para o CZTS corresponde à ocupação da posição do Zn pelo Cu (Cu_{Zn}) [32, 34, 38, 39]. Contudo, a formação de determinado defeito irá depender da composição do CZTS. Analisando as possíveis lacunas, a lacuna na posição de Cu (V_{Cu}) é facilmente formada em composições pobres em Cu e ricas em Zn e em S. No entanto, a lacuna na posição do Zn (V_{Zn}) é facilmente formada em condições pobres em Zn e ricas em S [39].

A figura 2.5 mostra a localização no hiato do CZTS de níveis de energia de defeitos intrínsecos obtida por cálculos teóricos. Os níveis aceitadores V_{Cu} e Cu_{Zn} estão localizados a 20 e 120 meV do topo da banda de valência, respetivamente, sendo que, esta diferença pode ser explicada pelo facto da hibridização entre as orbitais p do Cu e d do S para o Cu_{Zn} [32]. O nível dador correspondente à ocupação da posição do Cu pelo Zn Zn_{Cu} encontra-se a 150 meV do mínimo da banda de condução. A energia de formação de um defeito ionizado também depende do nível de energia de Fermi, isto é, a energia de formação de aceitadores ionizados diminui com o deslocamento do nível de Fermi da banda de valência para a banda de condução, enquanto que a mesma energia para dadores ionizados diminui

com o desvio do nível de Fermi da banda de condução para a banda de valência [32].

Tal como foi referido anteriormente, para filmes ricos em Cu e pobres em Zn o defeito com menor energia de formação é o Cu_{Zn} . No entanto, devido ao facto deste se tratar de um defeito aceitador profundo (ver figura 2.5), esta situação pode ser prejudicial para aplicações em células solares, uma vez que irá reduzir a mobilidade dos portadores de carga. Desta forma, tenta-se muitas vezes crescer filmes com uma composição rica em Zn e pobre em Cu que favorece a formação de V_{Cu} e suprime Cu_{Zn} [34, 38].

Os defeitos dadores estudados teoricamente até agora, têm uma maior energia de formação do que os aceitadores, o que é consistente com os resultados experimentais em que as amostras de CZTS apresentam condutividade intrínseca tipo-p [9, 40]. Devido à menor energia de formação do Cu_{Zn} , a condutividade tipo-p apresentada pelo CZTS é atribuída a este defeito.

O papel dos complexos de defeitos eletricamente neutros é importante, uma vez que eles têm energias de formação extremamente baixas e eletronicamente passam os níveis profundos no hiato de energia. Por exemplo, a formação do par $[\text{V}_{\text{Cu}}^- + \text{Zn}_{\text{Cu}}^+]^0$ em condições ricas em Zn e pobres em Cu deve ser benéfico na otimização do desempenho das células solares, no entanto os precipitados ZnS (discutidos na secção anterior) devem ser evitados [32, 34].

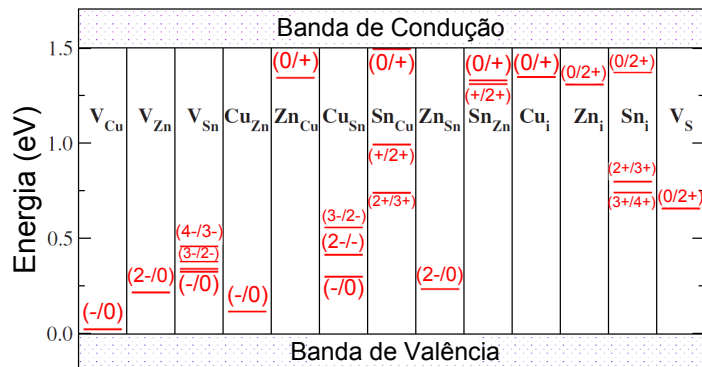


Figura 2.5: Níveis de energia obtidos por cálculos teóricos para defeitos intrínsecos localizados no hiato de CZTS. Adaptado de [32].

2.2 Microscopia eletrónica de varrimento

No âmbito da caracterização de materiais, a microscopia eletrónica de varrimento (SEM, *Scanning Electron Microscopy*) permite a análise topográfica da amostra e o estudo da sua composição, sendo estes parâmetros particularmente importantes quando se pretende correlacionar as propriedades de um material com as técnicas e parâmetros de crescimento.

O princípio de funcionamento desta técnica baseia-se na incidência de um feixe de eletrões de elevada energia e finamente focado na superfície da amostra. Esta deve possuir condutividade elétrica superficial, sendo para tal comum a deposição de uma camada de carbono. Da interação entre o feixe de eletrões e a amostra resultam vários tipos de sinais que incluem eletrões de Auger, eletrões secundários, eletrões retrodispersos, raios-X característicos e outros fótons de diferentes energias, como mostra a figura 2.6 a). A figura 2.6 b) mostra que estes sinais são obtidos a partir de volumes de emissão específicos dentro da amostra resultantes do diferente poder penetrante de cada tipo de radiação e podem ser utilizados para estudar diferentes características da amostra [41, 42]. Os feixes de eletrões Auger ou de eletrões secundários permitem o estudo da superfície da amostra enquanto que o feixe de raios-X permite o estudo da composição da amostra [41, 42].

A resolução máxima e o valor máximo da ampliação são determinados pelo diâmetro do feixe eletrónico incidente e pelo volume de interação e de emissão dos diferentes feixes [42]. A imagem

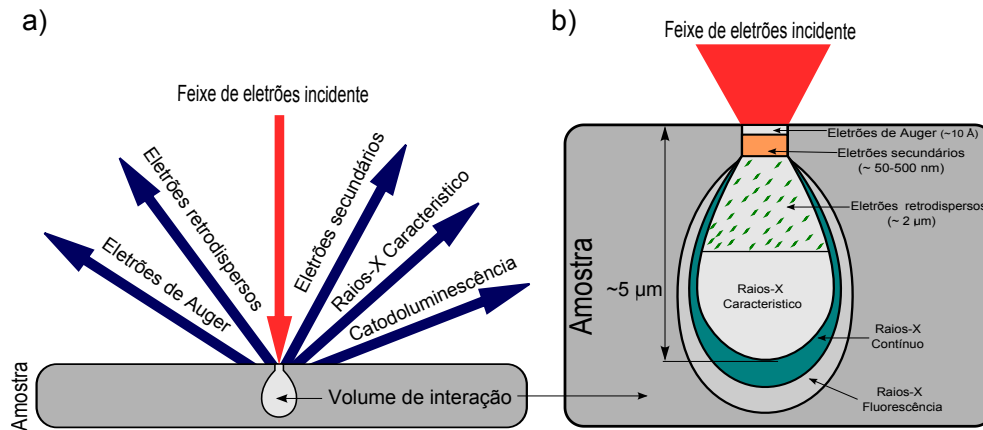


Figura 2.6: Representação esquemática da radiação emitida pela amostra e o volume relativo de emissão para diferentes radiações. Adaptado de [41, 42].

formada é resultado do brilho em cada ponto determinado pela intensidade de uma das radiações emitidas pela amostra, varrida sequencialmente pelo feixe de elétrons. Para a formação de imagens em SEM, os sinais mais importantes são dados pelos elétrons secundários e pelos elétrons retrodispersos pois estes interagem na zona superficial da amostra, fornecendo a topografia da superfície. O modo mais corrente de operação dos sistemas de SEM é a observação por elétrons secundários, os quais têm baixa energia e consequentemente provêm de regiões da amostra próximas do ponto de impacto do feixe. A imagem adquirida por elétrons secundários tem um forte contraste topográfico e o resultado é uma imagem semelhante à que seria observada diretamente. A informação acerca da distribuição do número atômico local da amostra é conseguida pela observação via elétrons retrodispersos. Estes emergem de camadas relativamente profundas da amostra pois têm associada uma energia elevada, não muito diferente da do feixe incidente [41].

2.2.1 Espectrometria de raios-X por dispersão em energia

Uma das funcionalidades mais importantes do equipamento de SEM é a possibilidade de efetuar a análise dos raios-X característicos emitidos. Uma vez que cada fóton deste tipo tem uma energia característica do elemento do qual provém, obtêm-se informações sobre a composição da amostra. Na análise quantitativa da composição local, são usados os raios-X característicos, criados num volume de interação superior ao dos elétrons retrodispersos, geralmente de alguns microns. Em paralelo, os elétrons retrodispersos provenientes da amostra também podem ser utilizados para formar uma imagem. Estas imagens são muitas vezes utilizadas, juntamente com os espectros de raios-X característicos, para determinar a composição elementar da amostra [41, 42].

Em resultado da interação inelástica do feixe de elétrons incidente com os átomos da amostra ocorre a emissão de um feixe de raios-X o qual pode ser usado para identificar os elementos constituintes da amostra sob investigação. Dependendo do detetor em uso, tanto, o comprimento de onda ou a energia dos emitidos raios-X, pode ser usado para uma análise da composição. O deslocamento da amostra pode ser um problema quando se grava perfis de distribuição elementar numa secção transversal de uma amostra pelo que, o uso de elevadas taxas de aquisição é muitas vezes vantajoso [41, 42].

2.3 Difração de raios-X

Um dos métodos fundamentais usados na caracterização da estrutura dos materiais é a difração de raios-X (XRD, *X-Ray Diffraction*). Esta técnica explora a interferência entre ondas difratadas em planos atômicos paralelos entre si. A dispersão elástica de raios-X pode ser descrita com precisão nos

termos da teoria eletromagnética clássica. Um elétron sujeito a um campo eletromagnético alternado oscila com a mesma frequência do campo, ou seja quando a radiação-X monocromática incide num átomo os elétrons em torno desse átomo começam a oscilar com a mesma frequência que a radiação incidente, emitindo radiação eletromagnética. A soma das contribuições dessa radiação resulta na amplitude dispersa de todos os elétrons de uma determinada espécie atômica do cristal correspondendo ao fator de dispersão atômico, f . Este fator depende bastante do ângulo de incidência: quando este ângulo é nulo, todas as ondas dispersas estão em fase e a amplitude de dispersão é simplesmente a soma da contribuição do número atômico Z dos elétrons, isto é $Z = f$. Com o aumento do ângulo, f torna-se menor que Z , por causa do aumento do efeito de interferência destrutiva [43].

Como é sabido os átomos num cristal apresentam um arranjo periódico. No entanto, para a maioria das direções para as quais as ondas são difratadas ocorre interferência destrutiva, sendo que apenas para uma pequena fração destas direções, ocorre uma interferência construtiva. A amplitude da dispersão da célula unitária é determinada pela soma das amplitudes dispersas, f , de todos os átomos da célula unitária. A soma deve ter em conta a diferença de fase entre todas as ondas dispersas sendo expressa por uma quantidade adimensional F_{hkl} , o fator de estrutura. F_{hkl} não expressa apenas a amplitude da dispersão entre o plano da rede com índices (hkl) , mas também o ângulo da onda dispersa. F_{hkl} é dado por,

$$F_{hkl} = \sum_{n=0}^N f_n \exp[(2\pi i)(hx_n + ky_n + lz_n)], \quad (2.1)$$

onde N é o número de posições atômicas simetricamente não equivalentes numa célula unitária e x_n, y_n, z_n as coordenadas atômicas. A intensidade das ondas de raios-X difratadas, I_{hkl} , é proporcional ao quadrado do fator de estrutura $I_{hkl} \propto |F_{hkl}|^2$, sendo que é este valor que é medido numa experiência de XRD [43].

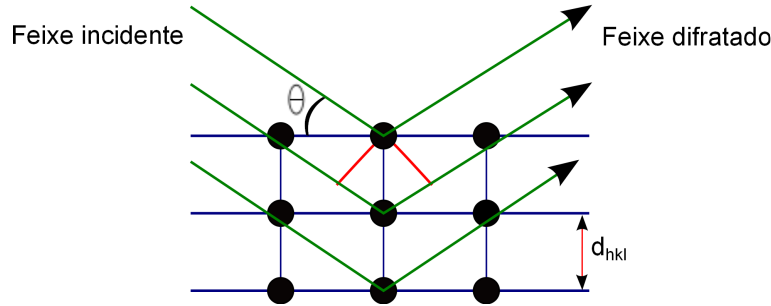


Figura 2.7: Condição de difração de Bragg numa família de planos espaçados de uma distância d_{hkl} . Adaptado de [43].

Considere-se a incidência de radiação-X monocromática numa estrutura periódica, cuja a separação entre planos atômicos é da mesma ordem de grandeza do comprimento de onda da radiação incidente, figura 2.7. A condição para que a interferência entre ondas difratadas em dois planos consecutivos seja construtiva é dada pela equação de Bragg

$$2d_{hkl}\sin(\theta) = n\lambda \quad (2.2)$$

onde λ corresponde ao comprimento de onda da radiação incidente, n a um número inteiro referente à ordem de difração, d à distância interplanar para o conjunto de planos (hkl) da estrutura cristalina e θ ao ângulo de incidência dos raios-X medido entre o feixe incidente e os planos cristalinos. No caso em que a amostra tem diferentes domínios cristalinos o difratograma medido apresenta vários máximos correspondentes às reflexões em diferentes famílias de planos com diferentes orientações espaciais [43, 44].

A difração de raios-X pode também ser usada para obter informação sobre a microestrutura da amostra [44]. Os máximos das diferentes reflexões apresentam uma largura a meia altura que é função de fatores instrumentais, tamanhos dos domínios cristalinos e distorções da rede. Em particular, a redução do tamanho do domínio cristalino traduz-se no alargamento do máximo de difração. A expressão de Scherrer permite efetuar a estimativa das dimensões médias das cristalites presentes na amostra [43].

2.3.1 Difração de raios-X em CZTS

O CZTS contém na sua constituição elementos eletronicamente semelhantes. O Cu e o Zn são vizinhos na tabela periódica, os cátions Cu^+ e Zn^{2+} têm o mesmo número de elétrons (28) e consequentemente têm um fator de dispersão atômico f idêntico, que como visto na secção anterior determina o fator de estrutura, F_{hkl} , o qual por sua vez é proporcional à intensidade medida em XRD. Este facto dificulta a identificação em XRD de fases cristalinas envolvendo estes elementos [20, 21].

De acordo com a secção 2.1.1, as fases kesterite, estanhite e PMCA diferem exatamente no ordenamento dos cátions Cu e Zn, para além disso é possível a existência das fases kesterite e estanhite em simultâneo, uma vez que as suas energias de formação pouco diferem. A partir da figura 2.8 é facilmente perceptível que é muito complicado diferenciar as diferentes estruturas do CZTS (kesterite, estanhite e PCMA) recorrendo apenas a uma análise de XRD, tal como entre as fases de CZTS, CTS e o ZnS. Note-se no entanto, que analisando a figura anterior, existem dois máximos de difração a $2\theta \simeq 69,07^\circ$ e $2\theta \simeq 69,26^\circ$ identificados por setas na figura 2.8 a), que permitem distinguir as estruturas kesterite e estanhite, uma vez que as intensidades relativas destes máximos de difração surgem invertidas de uma estrutura relativamente à outra. A difração por neutrões permite distinguir as diferentes estruturas do CZTS e as fases secundárias. No entanto, esta é uma técnica cara e pouco acessível. Na secção seguinte mostra-se que a espectroscopia de Raman é uma boa técnica complementar ao XRD na análise estrutural, para a distinção entre o CZTS e as outras fases secundárias.

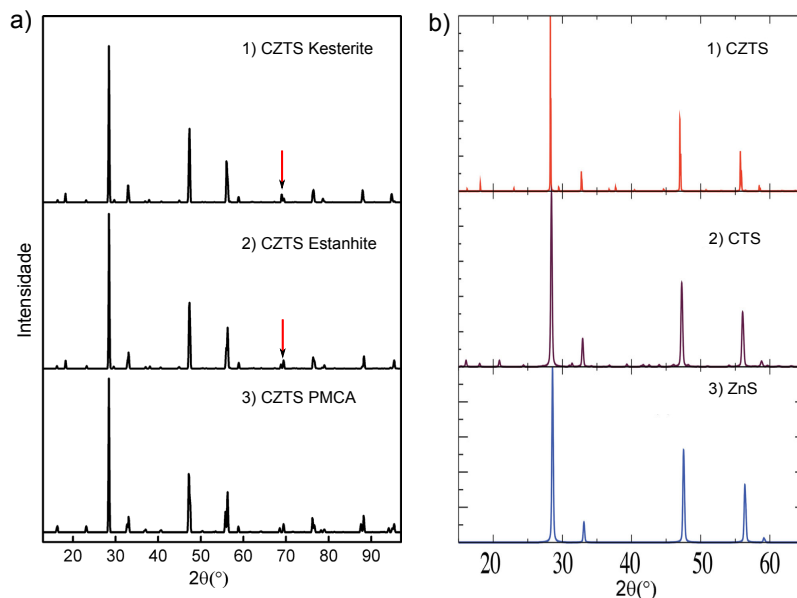


Figura 2.8: Simulações de difratogramas de XRD em a) para o CZTS com estrutura kesterite 1), estanhite 2) e PMCA 3) e em b) para o CZTS 1), CTS 2) e ZnS 3). Adaptado de [19] e [36].

2.4 Espetroscopia de Raman

Grande parte da interação da luz com a matéria sofre dois fenômenos, a absorção e a transmissão, e apenas uma pequena fração é dispersa por heterogeneidades em todas as direções dentro do próprio meio. Estas heterogeneidades podem ser estáticas ou dinâmicas. Defeitos como deslocamentos num cristal são dispersores estáticos e dispersam a luz elasticamente, ou seja, sem que haja alteração na frequência. Flutuações na densidade do meio que estão associadas às vibrações atômicas são exemplos de dispersores dinâmicos. Os semicondutores podem apresentar outros mecanismos de dispersão inelástica tais como flutuações na carga ou densidade de *spin*. A dispersão não elástica da luz por vibrações moleculares foi observada pela primeira vez por Raman [45].

A espetroscopia de Raman é uma técnica ótica não destrutiva baseada na dispersão inelástica dos fótons. Esta técnica é sensível à estrutura cristalina, composição química, ligações químicas, à presença de defeitos, impurezas e estados de deformação, sendo que a presença de modos de vibração característicos de diferentes fases permite a identificação de fases secundárias presentes.

A descrição do fenômeno de dispersão não elástica será apresentado de acordo com aquela existente em Yu *et. al* [45]. Partindo da teoria macroscópica da dispersão da luz por fonões, considere-se um meio infinito caracterizado por uma suscetibilidade elétrica, χ . De modo a simplificar a discussão assume-se um meio isotrópico, sendo que assim χ pode ser representado por um escalar.

Um campo eletromagnético externo sinusoidal descrito por uma onda plana do tipo

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E}_i(\vec{k}_i, \omega_i) \cos(\vec{k}_i \cdot \vec{r} - \omega_i t) \quad (2.3)$$

vai induzir uma polarização sinusoidal com a mesma frequência, ω_i , e o mesmo vector de onda, \vec{k}_i , da radiação incidente. Esta polarização é representada por

$$\vec{P}(\vec{r}, t) = \vec{P}(\vec{k}_i, \omega_i) \cos(\vec{k}_i \cdot \vec{r} - \omega_i t) \quad (2.4)$$

em que $\vec{P}(\vec{k}_i, \omega_i)$ representa a amplitude do vector de polarização e está relacionada com a suscetibilidade elétrica do meio de acordo com

$$\vec{P}(\vec{k}_i, \omega_i) = \chi(\vec{k}_i, \omega_i) \vec{E}_i(\vec{k}_i, \omega_i). \quad (2.5)$$

A ativação térmica dos modos de vibração atômicos da rede num material à temperatura T vai causar flutuações dependentes do tempo em χ . Os deslocamentos atômicos $\vec{Q}(\vec{r}, t)$ associados a um fonão com vector de onda \vec{q} e uma frequência ω_0 podem ser expressos por ondas planas

$$\vec{Q}(\vec{r}, t) = \vec{Q}(\vec{q}, \omega_0) \cos(\vec{q} \cdot \vec{r} - \omega_0 t). \quad (2.6)$$

Na aproximação adiabática, pode-se considerar o fonão como uma deformação *quasi-estática* da célula unitária que representa o cristal, e definir para cada instante uma suscetibilidade que é função de $\vec{Q}(\vec{r}, t)$. Como à temperatura ambiente as amplitudes destas vibrações são pequenas, quando comparadas com a constante de rede, a suscetibilidade elétrica χ pode ser expandida numa série de Taylor

$$\chi(\vec{k}_i, \omega_i, \vec{Q}) = \chi_0(\vec{k}_i, \omega_i) + \left(\frac{\partial \chi}{\partial \vec{Q}} \right)_0 \vec{Q}(\vec{r}, t) + \dots, \quad (2.7)$$

onde $\chi_0(\vec{k}_i, \omega_i)$ representa a suscetibilidade elétrica do meio na ausência de fonões. O segundo termo representa uma suscetibilidade oscilante induzida na rede cristalina pela onda $\vec{Q}(\vec{r}, t)$. Truncando a expansão no segundo termo e substituindo a equação 2.7 na 2.5, o vector polarização do meio devido às vibrações da rede pode ser expresso como

$$\vec{P}(\vec{r}, t, \vec{Q}) = \vec{P}_0(\vec{r}, t) + \vec{P}_{ind}(\vec{r}, t, \vec{Q}) \quad (2.8)$$

onde

$$\vec{P}_0(\vec{r}, t) = \chi_0(\vec{k}_i, \omega_i) \vec{E}_i(\vec{k}_i, \omega_i) \cos(\vec{k}_i \cdot \vec{r} - \omega_i t) \quad (2.9)$$

é um vetor de polarização que vibra em fase com a radiação incidente. $\vec{P}_{ind}(\vec{r}, t, \vec{Q})$ corresponde ao vetor de polarização induzido pelos fonões e expressa-se por

$$\vec{P}_{ind}(\vec{r}, t, \vec{Q}) = \left(\frac{\partial \chi}{\partial \vec{Q}} \right)_0 \vec{Q}(\vec{r}, t) \vec{E}_i(\vec{k}_i, \omega_i) \cos(\vec{k}_i \cdot \vec{r} - \omega_i t). \quad (2.10)$$

Substituindo a equação 2.6 em 2.10 é possível deduzir uma expressão para o vetor de polarização induzido pelos fonões em função das frequências e dos vetores de onda que lhe estão associados,

$$\begin{aligned} \vec{P}_{ind}(\vec{r}, t, \vec{Q}) &= \left(\frac{\partial \chi}{\partial \vec{Q}} \right)_0 \vec{Q}(\vec{q}, \omega_0) \cos(\vec{q} \cdot \vec{r} - \omega_0 t) \times \vec{E}_i(\vec{k}_i, \omega_i) \cos(\vec{k}_i \cdot \vec{r} - \omega_i t) \\ &= \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \chi}{\partial \vec{Q}} \right)_0 \vec{Q}(\vec{q}, \omega_0) \vec{E}_i(\vec{k}_i, \omega_i) \\ &\quad \times \{ \cos[(\vec{k}_i + \vec{q}) \cdot \vec{r} - (\omega_i + \omega_0)t] \\ &\quad + \cos[(\vec{k}_i - \vec{q}) \cdot \vec{r} - (\omega_i - \omega_0)t] \}, \end{aligned} \quad (2.11)$$

De notar que \vec{P}_{ind} é composto por duas ondas sinusoidais: a onda de dispersão de Stokes, com o vetor de onda $\vec{k}_S = (\vec{k}_i - \vec{q})$ e frequência $\omega_S = (\omega_i - \omega_0)$, e a onda de dispersão anti-Stokes com vetor de onda $\vec{k}_S = (\vec{k}_i + \vec{q})$ e frequência $\omega_S = (\omega_i + \omega_0)$. Visto que a frequência do fonão é igual à diferença entre a frequência do fotão incidente, ω_i , e a frequência do fotão disperso, ω_s , esta diferença é designada de frequência de Raman ou desvio de Raman.

2.4.1 Espectroscopia de Raman em CZTS

A espectroscopia de Raman já provou ser uma técnica sensível na identificação e diferenciação de fases secundárias que potencialmente surgem durante o crescimento destes filmes finos de CZTS [16, 35, 40, 44, 45]. Por esse motivo a espectroscopia de Raman é utilizada de modo a complementar o estudo estrutural feito a partir de XRD, que como já foi visto na secção 2.3.1, apresenta certas limitações que podem ser ultrapassadas com a utilização das duas técnicas em conjunto.

Ao analisar os modos de vibração observados em Raman, deve-se ter em conta que o CZTS possui oito átomos por célula unitária, pelo que a teoria de grupos prevê vinte e quatro modos normais de vibração. Três destes modos são acústicos e iguais a zero no centro de zona, ponto Γ , e os restantes são óticos. É possível aceder a partir da literatura à representação irredutível das três estruturas do CZTS, deduzidas a partir da teoria de grupos e simetria do cristal [19, 48, 49]:

$$\text{Kesterite : } \Gamma = 3A + 6B + 6E_1 + 6E_2 \quad (2.12)$$

onde 15 dos 21 modos são ativos em Raman, e 12 dos modos B, E_1 e E_2 são também ativos no infravermelho (IR);

$$\text{Estanhite : } \Gamma = 2A_1 + A_2 + 2B_1 + 4B_1 + 6E \quad (2.13)$$

sendo que 14 dos modos A_1 , B_1 , B_2 e E são ativos em Raman e 10 dos B_2 e E são simultaneamente ativos em IR;

$$\text{PMCA : } \Gamma = 2A_1 + 2A_2 + B_1 + 4B_1 + 6E \quad (2.14)$$

em que 13 dos modos A_1 , B_1 , B_2 e E são modos ativos em Raman e 10 dos modos B_2 e E são ativos também em IR.

Deve-se ter em conta que dos modos de oscilação polar, aqueles que envolvem um deslocamento assimétrico dos iões na rede, resulta um desdobramento do fonão com um vetor de propagação paralelo (longitudinal, L) e perpendicular (transversal, T) ao campo elétrico. Tem-se então que, devido à natureza polar, os modos B e E, desdobram-se em óticos longitudinais (B-LO, E-LO) e óticos transversais (B-TO, E-TO).

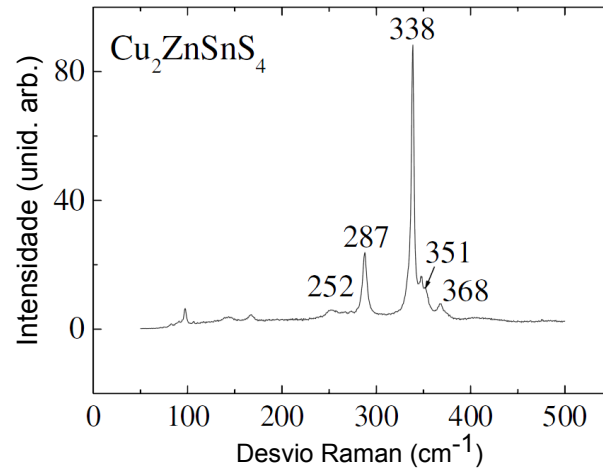


Figura 2.9: Espectro de Raman representativo de uma camada de CZTS à temperatura ambiente [40].

O espectro de primeira ordem do CZTS apresentado na figura 2.9 mostra os modos de vibração característicos associados aos fonões óticos: $251\text{-}252\text{ cm}^{-1}$, $287\text{-}289\text{ cm}^{-1}$, $336\text{-}339\text{ cm}^{-1}$, $349\text{-}354\text{ cm}^{-1}$ e $368\text{-}374\text{ cm}^{-1}$, sendo que os últimos dois modos de vibração surgem apenas em certas condições que ainda não são claras [16, 19, 35, 40, 44, 48-50]. De acordo com o estudo apresentado em [19] os fonões na gama de frequências $50\text{-}160\text{ cm}^{-1}$ correspondem principalmente à vibração dos três cátions metálicos (Cu, Zn, Sn) com uma pequena contribuição do anião S. Na gama $250\text{-}300\text{ cm}^{-1}$, os fonões envolvem a vibração do Zn e do S com uma contribuição do cátion Cu. Para as frequências compreendidas entre $310\text{ e }340\text{ cm}^{-1}$, os fonões provêm essencialmente da vibração dos aniões S. Por fim, na gama de frequências entre $340\text{-}370\text{ cm}^{-1}$ observam-se as vibrações de Sn e S. Como é possível ver pela figura 2.9 os dois modos de vibração mais intensos observados experimentalmente no CZTS são a 338 cm^{-1} e 287 cm^{-1} [35, 40]. Os dois modos vibracionais mais intensos de Raman com frequências entre $287\text{-}289\text{ cm}^{-1}$ e $336\text{-}339\text{ cm}^{-1}$ correspondem ao modo A para a kesterite e aos modos A_1 e A_2 para as estruturas de estanhite e PMCA, respectivamente. De seguida apresentam-se os modos de vibração Raman para as fases secundárias e ternárias mais comuns de se formarem durante o crescimento do CZTS. A fase hexagonal do MoS_2 apresenta essencialmente três modos de vibração, localizados a 288 cm^{-1} , $383\text{-}384\text{ cm}^{-1}$ e $408\text{-}410\text{ cm}^{-1}$, sendo este último o mais intenso [46, 16]. O ZnS cúbico pode ser identificado por um modo de vibração de grande intensidade a 352 cm^{-1} e um outro menos intenso a 275 cm^{-1} [16]. O CTS tetragonal ($I\bar{4}2m$), apresenta um ombro entre $280\text{ e }290\text{ cm}^{-1}$ que aparece associado ao modo de vibração a 297 cm^{-1} . Esta fase apresenta mais dois modos de vibração a $336\text{-}337\text{ cm}^{-1}$ e $351\text{-}352\text{ cm}^{-1}$ [16, 47]. A fase cúbica do CTS ($F\bar{4}3m$) tem três modos de vibração facilmente identificáveis a 267 cm^{-1} , 303 cm^{-1} e $355\text{-}356\text{ cm}^{-1}$ [16, 47]. O CTS ortorrômbico ($Pmn2_1$) apresenta um modo de vibração principal bastante intenso a 318 cm^{-1} e dois menos intensos a 295 cm^{-1} e 348 cm^{-1} [16, 47]. O SnS tem três modos de vibração associados, a $160\text{-}163\text{ cm}^{-1}$, $189\text{-}190\text{ cm}^{-1}$ e $219\text{-}220\text{ cm}^{-1}$, enquanto que o SnS_2 tem um modo de vibração intenso a $312\text{-}315\text{ cm}^{-1}$ e um outro com fraca intensidade, sendo apenas detetável em amostras de grande qualidade, a 215 cm^{-1} , o Sn_2S_3 apresenta os seus modos de vibração mais intensos a 52 cm^{-1} , 60 cm^{-1} e $304\text{-}307\text{ cm}^{-1}$ [16, 35, 53]. Os compostos do tipo Cu_{2-x}S têm um modo de vibração muito intenso a 475 cm^{-1} e um outro pouco intenso a 264 cm^{-1} [16, 47].

2.5 Fotoluminescência

A fotoluminescência é uma técnica de caracterização ótica não destrutiva frequentemente utilizada no âmbito do estudo de materiais semicondutores, com especial relevância para aqueles que são des-

tinados a aplicações fotônicas como células solares. Esta técnica permite o estudo e caracterização de propriedades óticas e vibracionais dos materiais, revelando-se uma ferramenta poderosa capaz de contribuir para a identificação de defeitos e impurezas em materiais semicondutores.

A excitação ótica a partir de uma fonte externa de energia superior ao hiato do semiconductor irá promover a passagem de elétrons da banda de valência para a banda de condução, criando por consequência, buracos na banda de valência. Após este processo, ambos os portadores de carga irão sofrer desexcitação não radiativa para os extremos das bandas. Em seguida, a desexcitação pode ocorrer de diferentes formas. Uma possibilidade é ocorrer a recombinação não radiativa através da qual a dissipação de energia é feita através da emissão de fonões. Uma outra possibilidade é a formação de um excitão livre por via de forças de Coulomb, formando assim um par que se comporta como uma pseudo-partícula e cuja energia é ligeiramente inferior à energia de hiato do semiconductor. Estes excitões movem-se livremente através do cristal, pelo que constituem estados deslocalizados. Os excitões livres podem recombinar-se radiativamente ou ser localizados em defeitos do cristal. Em ambos os casos ocorre a emissão de um fóton. Por último, os portadores de carga podem também ligar-se individualmente a defeitos existentes na amostra. Consoante a natureza dos defeitos presentes na amostra, as transições radiativas podem envolver estados dos extremos das bandas e/ou estados de defeitos na rede.

Para materiais cuja estrutura de bandas é direta, a recombinação radiativa entre os dois portadores de carga ocorre com a conservação do momento linear e o processo é designado por transição de zero fonões. Contudo, para os semicondutores de hiato indireto, em que o valor de \vec{k} correspondente ao mínimo da banda condução não é coincidente com o do máximo da banda de valência, é então necessária a participação de fonões de modo a garantir a conservação do momento no cristal.

Centros óticos em cristais correspondem a alterações à periodicidade da rede, o que se traduz na existência de potenciais elétricos capazes de localizar portadores de carga ou excitões livres. Estes centros óticos podem ser tanto defeitos pontuais como defeitos extensos (por exemplo, deslocamentos). Assim, em consequência da perturbação do potencial periódico, surgem níveis discretos dentro da banda de energias proibidas. Os defeitos pontuais podem criar níveis dadores ou aceitadores na banda de energias proibidas. Um tipo de defeito bastante frequente é o isoeletrónico no qual um átomo do cristal é substituído por outro com a mesma valência. Uma vez que as alterações ao potencial periódico da rede perfeita se traduzem por forças que atuam nos portadores de carga, ocorre a localização destes ou de excitões na região do defeito. A maneira como se forma um excitão ligado varia de defeito para defeito: podemos ter a localização de um excitão como um todo ou a localização de um portador de carga de um dado sinal e, em consequência do potencial resultante, a ligação do segundo portador de carga [54]. Se da localização de um excitão num defeito resultar a emissão de um fóton a energia envolvida será sempre menor que a resultante da recombinação radiativa de um excitão livre.

Os modos de decaimento possíveis dos excitões ligados a defeitos são os seguintes [55]:

1. Recombinação radiativa com ou sem emissão de fonões;
2. Recombinação não radiativa do excitão, enquanto ainda ligado ao centro, por emissão de múltiplos fonões;
3. Recombinação não radiativa por efeito de Auger, no qual a energia de recombinação é transferida para uma terceira partícula. Num centro isoeletrónico esta partícula tem de ser livre ou ligada a um outro centro vizinho, uma vez que apenas duas partículas se encontram ligadas ao centro;
4. Passagem por efeito túnel do excitão como um todo para outro centro ótico;
5. Passagem por efeito túnel do elétron ou do buraco para um aceitador ou um dador;
6. Emissão térmica do elétron ou do buraco como partículas livres;
7. Emissão térmica do excitão como uma só entidade;

8. Emissão térmica do eletrão e do buraco como partículas livres.

Para temperaturas suficientemente baixas os mecanismos 6 a 8 não ocorrem. O mecanismo 3 só ocorre se houver uma terceira partícula disponível. A contribuição do mecanismo 2 pode ser observada para baixas temperaturas e baixas concentrações. Para materiais com elevado grau de pureza os mecanismos 4 e 5 são improváveis. Contudo, para alguns semicondutores fortemente dopados, o mecanismo 4 é de grande importância.

O comportamento da intensidade da emissão da fotoluminescência varia com o aumento da temperatura, sendo possível obter as energias de ativação térmica para os processos não radiativos dependentes da temperatura, mediante o ajuste aos dados experimentais da equação,

$$I(T) = I_0 \left\{ \left(1 + \sum_i c_i \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right) + c_{bx} T^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{E_{bx}}{k_B T}\right) \right) \left(1 + \frac{g}{1 + c_{nr} T^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{E_{nr}}{k_B T}\right)} \right) \right\}^{-1} \quad (2.15)$$

onde k_B , é a constante de Boltzmann e I_0 é um parâmetro relacionado com a intensidade da fotoluminescência a 0 K dada por $I(0) = I_0/(1 + g)$, g inclui a razão, independente da temperatura, entre a secção eficaz de captura de portadores de carga nos centros radiativos e nos centros competidores. O segundo e o terceiro termos no primeiro par de parentesis descrevem dois processos de desexcitação não radiativa, o primeiro envolvendo um ou mais níveis discretos, parametrizados pelas energias de activação E_i , e o segundo envolvendo uma banda, parametrizada pela energia de activação E_{bx} . c_i é proporcional à razão entre as degenerescências do nível discreto excitado e do estado radiativo. $c_{bx} T^{3/2}$ inclui a densidade de estados efetiva da banda e c_{bx} é um parâmetro de ajuste. O segundo par de parentesis descreve o fornecimento térmico de portadores de carga ou excitações por defeitos separados de uma energia de $E_{nr} (< E_{bx})$ de uma das bandas do semiconductor. $c_{nr} T^{3/2}$ inclui a densidade de estados efetiva da banda e c_{nr} é um parâmetro de ajuste. A energia E_{bx} descreve a ionização do defeito na qual o portador de carga mais fracamente ligado se solta para uma banda.

As transições óticas em materiais com estrutura kesterite e estanhite têm sido discutidas principalmente sobre o ponto de vista da dependência da composição e da dopagem. Diferentes tipos de transições radiativas foram identificadas. A fotoluminescência é geralmente dominada por transições envolvendo flutuações de potencial ou por recombinções entre pares dador-aceitador (DAP). O aparecimento de qualquer um destes dois tipos de transições radiativas depende fortemente do nível de dopagem do semiconductor [12]. No caso das transições DAP o semiconductor é fracamente dopado o que resulta em defeitos pontuais aleatoriamente distribuídos pelo cristal. Por outro lado as flutuações de potencial aparecem como consequência de uma grande concentração de impurezas, a maioria carregadas, em semicondutores fortemente dopados e compensados, que irão criar *tails* na banda de condução e/ou valência [56].

Um semiconductor diz-se fortemente dopado quando a distância média entre a impurezas é menor do que o raio de Bohr a_B de um estado de impureza. No caso de um semiconductor tipo p, quando os portadores maioritários são buracos, $N_a \gg N_d$ (N_a corresponde à concentração de aceitadores e N_d à concentração de dadores), cada dador está rodeado por um largo número de aceitadores localizados a uma distância R do dador. A maioria dos semicondutores de hiato direto são caracterizados por $m_e \ll m_h$ e quando a concentração de impurezas é da ordem de $10^{17} - 10^{19}$ a condição de fortemente dopado é satisfeita para dadores, $N_d a_e^3 > 1$, mas não para aceitadores, $N_a a_h^3 \ll 1$, em que a_e é o raio de Bohr para o estado dador e a_h é o raio de Bohr para o estado aceitador [56].

2.5.1 Pares dador-aceitador

Um semiconductor real contém sempre impurezas dadoras e aceitadoras que introduzem níveis de energia discretos dentro da banda de energias proibidas criando assim canais de recombinação radiativa. Os dadores introduzem níveis de energia localizados abaixo do mínimo da banda de condução, enquanto que os aceitadores criam níveis situados acima do máximo da banda de valência [57, 56].

Um par dador-aceitador no estado fundamental é constituído por dois iões separados por uma distância R . A excitação do semiconductor do tipo banda-a-banda, induz a transferência de eletrões da banda de valência para a banda de condução dando origem a buracos na primeira banda. Quando o par está no seu estado excitado, o eletrão encontra-se ligado ao dador e o buraco ligado ao aceitador, de forma a que ambos ficam no estado de carga neutro (D^0 e A^0). A recombinação do eletrão com o buraco dá origem à emissão de um fóton cuja energia é dada por,

$$E(R) = E_g - (E_D + E_A) + \frac{1}{4\pi\epsilon} \frac{e^2}{R} \quad (2.16)$$

onde E_g representa a energia de hiato, E_D e E_A a energia de ionização do dador e aceitador, respetivamente, e ϵ representa a permitividade elétrica do meio [45, 57, 60-62].

A função de distribuição dos pares em função da separação R apresenta um máximo para um valor particular de R . Desta forma, e uma vez que a energia da recombinação depende da separação, é de esperar que a intensidade da emissão apresente um máximo.

Uma vez que as impurezas ocupam posições precisas, substitucionais ou intersticiais, no semiconductor, R é então uma variável discreta dando origem a um espetro composto por linhas individuais, em que cada uma dessas linhas corresponde a um valor permitido de R [61, 63]. No entanto, com o aumento da separação R do par, a variação entre energias $E(R)$ para distâncias consecutivas diminui e as linhas de zero fonões acabam por se fundir formando uma banda larga e assimétrica [62, 64]. Uma transição radiativa com origem num DAP é de fácil identificação quando efetivamente se observam as linhas estreitas no espetro de emissão [61, 63, 65]. No caso da ausência destas linhas é necessário recorrer a diferentes estudos a fim de permitir esta identificação. De destacar, entre esses estudos, a análise da dependência da forma e da posição do máximo de intensidade na temperatura e na potência de excitação e estudo dos tempos de vida. De realçar que com o aumento da temperatura pode ocorrer o aparecimento de uma banda para maiores energias que corresponderá à recombinação entre um dos portador de carga livre e o outro ligado ou ao dador ou aceitador [66].

De acordo com a equação 2.16, a banda da fotoluminescência observada para a recombinação DAP é governada na região de maiores energias pelas transições entre pares próximos, enquanto que os pares distantes não isolados são responsáveis pela região de menores energias da banda. Estes últimos pares apresentam uma grande secção eficaz de captura e uma taxa de recombinação muito baixa. Desta forma, estes pares são facilmente saturados com o aumento da potência de excitação (L). Como a taxa de recombinação do par diminui com o aumento da separação, o aumento da potência de excitação conduz a um acréscimo relativo da recombinação de pares dador aceitador com separações menores. Assim a energia do fóton emitido aumenta conduzindo a um deslocamento moderado da banda DAP para o azul com o aumento de L [61]. O modelo teórico proposto por Zacks e Halperin em [67], traduz este comportamento da relação entre a posição do máximo da energia da banda de zero fonões (E_m) e L ,

$$L(E_m) = D \frac{(h\nu_m - h\nu_\infty)^3}{h\nu_B + h\nu_\infty - 2h\nu_m} \exp\left(\frac{2(h\nu_B - h\nu_\infty)}{h\nu_m - h\nu_\infty}\right) \quad (2.17)$$

em que $h\nu_\infty = E_g - (E_D + E_A)$, $h\nu_m = E_m + h\nu_\infty$, $h\nu_B = E_B + h\nu_\infty$, $E_B = \frac{1}{4\pi\epsilon} \frac{e^2}{a_B}$, a_B é o raio de Bohr das impurezas e D é uma constante de proporcionalidade. O comportamento deste modelo encontra-se reproduzido na figura 2.10 (a).

A variação da intensidade (I) da fotoluminescência em função da potência de excitação (L) apresenta geralmente um comportamento de acordo com a lei da potência $I \propto L^k$, em que k representa uma constante adimensional. Para a emissão característica DAP é esperado um comportamento sublinear com $k \leq 1$ de acordo com a teoria de Schmidt *et al.* [68]. Na figura 2.10 (b) apresenta-se a variação da potência com a intensidade de excitação estudada em [69], para o caso relativo à recombinação de dois pares dador-aceitador em filmes finos baseados em calcopirites, $Cu_xGa_ySe_2$, observados em amostras ricas em cobre ($1 \leq [Cu]/[Ga] \leq 1,2$), em que k tem o valor de 0,82 e de 0,75.

Com excitação contínua atinge-se um estado estacionário no qual a geração de pares neutros iguala a taxa de aniquilação de pares por recombinação [70]. Com o aumento da temperatura, a

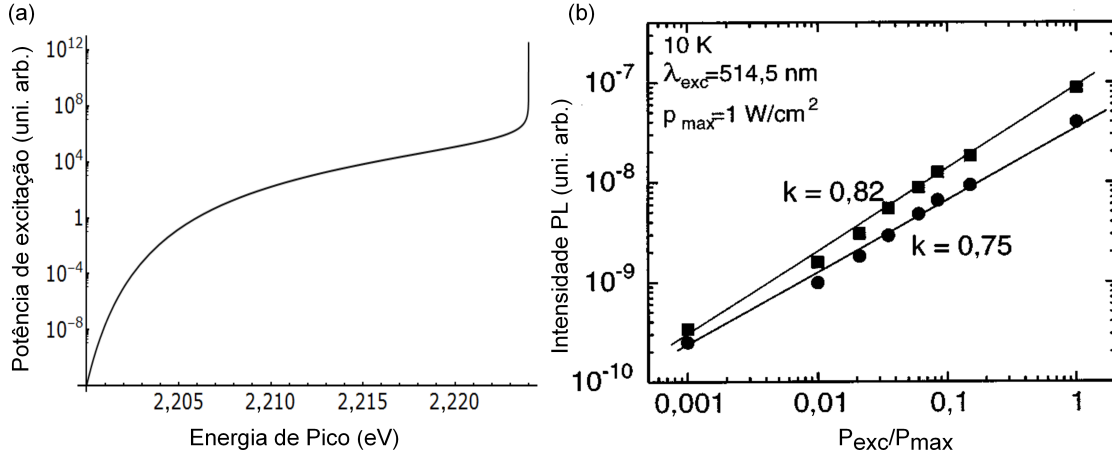


Figura 2.10: (a) Representação da dependência na potência da posição do máximo da energia da luminescência simulada para GaP [62]; (b) Dependência na potência de excitação da intensidade para $\text{Cu}_x\text{Ga}_y\text{Se}_2$ [69].

probabilidade de ionização térmica dos portadores de carga confinados nos centros óticos, tal como todos os outros processos de recombinação não radiativos, ganham importância. Como consequência há uma competição entre recombinação radiativa dos pares e os processos não radiativos, reduzindo a eficiência da recombinação do DAP, dando-se a extinção progressiva da luminescência com o aumento da temperatura [63]. Verifica-se um desvio da posição do máximo da energia para maiores energias com o aumento da temperatura. A largura a meia altura da banda de zero fonões cresce com o aumento da potência de excitação, tal como com o aumento da temperatura a partir dos 40 K, de acordo com K. Maeda [70].

2.5.2 Flutuações de potencial

O modelo de flutuações de potencial foi proposto para o caso de semicondutores fortemente dopados [56]. Neste modelo, em consequência das concentrações elevadas de impurezas, a maioria delas ionizadas, surgirá uma perturbação local na estrutura de bandas traduzida pelo aparecimento de flutuações de potencial nos extremos das bandas de valência e de condução. Num semicondutor fortemente dopado o estado de um eletrão não é governado apenas pelo campo de uma única impureza, mas principalmente pelo campo criado por todas as impurezas e cargas presentes. Em consequência, ocorrerá um alargamento dos níveis de impureza, isto é, há a formação de bandas associadas a impurezas e surge uma considerável densidade de estados na banda de hiato traduzida pelo aparecimento de uma forma gaussiana da densidade de estados na banda de hiato (*tail*). A distância média entre as impurezas é menor do que o raio de Bohr de um estado de impureza e, como consequência, os níveis de impureza sofrem um alargamento. O potencial de Coulomb criado por cada impureza é blindado por portadores de carga livres. No caso de dadores, o raio de blindagem é dada por,

$$r_0 = \left(\frac{\pi}{3}\right)^{\frac{1}{6}} \left(\frac{a_e}{4n^{\frac{1}{3}}}\right)^{\frac{1}{2}} < a_e \quad (2.18)$$

a_e é o raio de Bohr de um estado dador e n representa a densidade de eletrões livres. Os poços de potencial criados pela distribuição de impurezas acima descrita podem ser caracterizados, em média por r_0 e pelo valor quadrático médio das flutuações de potencial γ que, para o caso de a banda de condução, é dada por

$$\gamma = \sqrt{2\pi} \frac{e^2}{\epsilon r_0} \sqrt{N_{dr} r_0^3}, \quad (2.19)$$

onde ϵ é a permissividade dielétrica do semiconductor e N_d é a concentração de dadores. O aumento do nível de compensação irá resultar na redução da densidade de portadores de carga livres com um consequente aumento de r_0 e γ [12, 56].

Uma vez que em semicondutores de hiato eletrônico direto os elétrons têm uma massa efetiva muito menor que os buracos, $m_e \ll m_h$, o estado fundamental do buraco é mais profundo que o do elétron localizado num poço de potencial semelhante. Isto deve-se à proporcionalidade inversa entre a energia de localização ($\epsilon_0 = \frac{\hbar^2}{m^* r_0}$) e a massa efetiva do portador de carga m^* . Como consequência, as *tails* na densidade de estados da banda de valência terão uma influência muito maior nos resultados de fotoluminescência [56].

A excitação ótica do semiconductor vai criar um desequilíbrio nos portadores de carga livres, os quais se podem recombinar através de diferentes mecanismos de recombinação radiativa ou não radiativa. No entanto, eles serão capturados predominantemente nas *tails* em ambas as bandas. Vários tipos de transições poderão de ser discutidas no âmbito do modelo de flutuações de potencial. No caso de semicondutores tipo-p fortemente dopados, ter-se-á de admitir a captura de elétrons por estados de *tails* na banda de condução. Neste caso a luminescência poderá envolver transições do tipo banda-banda (BB), banda-tail (BT), banda-impureza (BI), *tail*-impureza (TI) e *tail-tail* (TT). No caso de um semiconductor tipo-p fortemente dopado e degenerado a luminescência é governada pelas transições BB e BT. A BT manifesta-se essencialmente a baixas temperaturas enquanto que a BB torna-se visível para maiores temperaturas e potências de excitação. Para um semiconductor fortemente dopado, compensado e degenerado, temos uma influência grande das transições TT. Para um semiconductor fortemente dopado e compensado, mas não degenerado, a luminescência segue a densidade de estados na banda de valência e é dominada pelas transições do tipo BI [56].

O comportamento previsto com a mudança da potência de excitação ou temperatura não é exclusivamente dependente do tipo de transição considerado. No caso do semiconductor ser fortemente dopado, compensado e não degenerado, a posição do máximo da energia deve deslocar-se para menores energias com o aumento da temperatura e deslocar-se para maiores energias com o aumento da excitação [12].

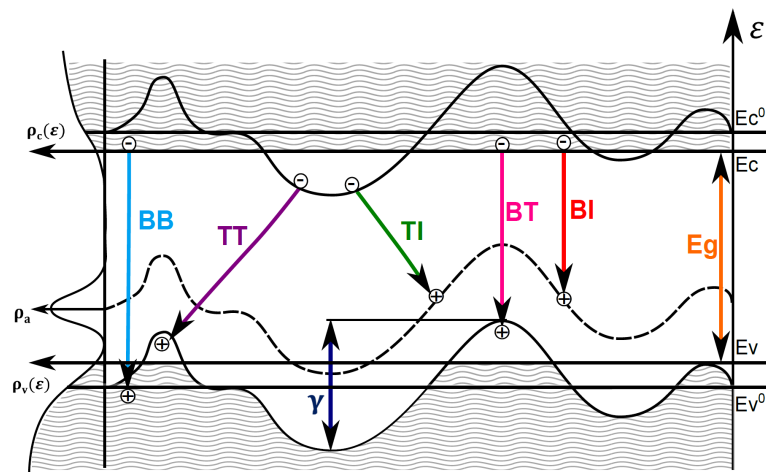


Figura 2.11: Diagrama de bandas de energia e transições radiativas para semicondutores fortemente dopados. A densidade de estados está representada no lado esquerdo.

Transição Banda-Impureza

A intensidade da luminescência para a região de mais baixas energias da emissão, para a recombinação radiativa um elétron com um buraco ligado a um nível aceitador, é dada por

$$I(h\nu) \propto \frac{1}{\gamma} \exp\left(-\frac{(E_g - E_I - h\nu)^2}{2\gamma^2}\right) \quad (2.20)$$

onde E_g é a energia de hiato do semiconductor dopado e E_I é a energia de ionização dos aceitadores. Esta equação segue a densidade de estados das *tails* da banda de valência a qual é dada por:

$$\rho_v(\epsilon) = \frac{N_A}{\sqrt{2\pi}\gamma} \exp\left(-\frac{(\epsilon - I)^2}{2\gamma^2}\right), \quad (2.21)$$

E_g está relacionado com a banda de energias proibidas do semiconductor não dopado, $E_g^0 = E_c^0 - E_v^0$, através de $E_g = E_g^0 - \gamma_e - \gamma_h - \Delta E$, onde $\gamma_e = E_c^0 - E_c$ e $\gamma_h = E_v - E_v^0$ e ΔE a diminuição da banda de hiato devido à densidade de portadores [56, 58].

Transições Banda-Tail

A intensidade da luminescência para a região de mais baixas energias da banda de emissão, para a recombinação radiativa de um eletrão localizado na banda de condução e um buraco localizado numa *tail* da banda de valência, é dada por:

$$I(h\nu) \propto A\gamma^{3/2} \exp\left(-\frac{(E_g - h\nu)}{\gamma}\right), \quad (2.22)$$

seguindo o comportamento apresentado para $\rho_v(\epsilon)$. [59]

Transições Banda-Banda

A intensidade da luminescência para a região de mais baixas energias da banda de emissão, para a recombinação radiativa de um eletrão localizado na banda de condução e um buraco localizado na banda de valência é dada por:

$$I(h\nu) \propto \exp\left(-\frac{(E_g^0 - h\nu)^2}{2\gamma^2}\right) \quad (2.23)$$

Esta equação segue a densidade de estados $\rho_v(\epsilon)$ [56].

2.5.3 Fotoluminescência em CZTS

Recorrendo à literatura disponível com estudos de fotoluminescência para o CZTS é possível verificar que a maioria dos trabalhos apresenta uma banda de emissão centrada a $\sim 1,2$ eV em [12, 23, 71] ou a $\sim 1,3$ eV [17, 72-74], para medidas a baixa temperatura. No entanto a origem da emissão da fotoluminescência ainda não é clara.

O primeiro estudo de fotoluminescência em CZTS foi realizado por Tanaka *et. al* [17], onde foram analisadas duas amostras, uma estequiométrica e outra pobre em S. Ambos os espectros de fotoluminescência apresentam uma única banda larga e assimétrica, sendo que a emissão da amostra pobre em S tem uma maior razão sinal/ruído. Em ambas as amostras a emissão apresenta um desvio para maiores energias com o aumento da densidade da potência de excitação, sendo que a origem da emissão foi atribuída à recombinação DAP com uma energia de ativação térmica de 48 meV para a amostra pobre em S. A emissão para a amostra pobre em S foi relacionada com o defeito V_S . O mesmo grupo [9] apresentou posteriormente um estudo da variação da intensidade de luminescência com a potência de excitação e temperatura em duas amostras de filmes finos de CZTS com composições distintas, uma estequiométrica e outra Cu-pobre/Zn-rica, crescidas pelo método de sulfurização por sol-gel. Ambas as amostras apresentam uma banda com uma forma similar, centrada entre 1,1 e 1,4 eV na amostra estequiométrica e 1,1 a 1,5 eV na rica em Zn. Neste estudo foi também atribuída a origem da emissão da fotoluminescência à recombinação DAP, com energias ativação térmica de 39 meV para a amostra estequiométrica e 59 meV para a rica em zinco. Um estudo recente apresenta

uma banda larga a $\sim 1,37$ eV com um ombro a $\sim 1,55$ eV, a emissão foi mais uma vez atribuída a recombinação envolvendo DAP, com energias de ionização de 13 meV para o nível dador e 185 meV para nível aceitador [75].

No estudo apresentado em [72] foi apresentado pela primeira vez uma banda estreita e proposto um modelo de recombinação de defeitos entre um nível dador pouco profundo a 5 ± 3 meV do mínimo da banda de condução e dois níveis aceitadores a 10 ± 5 e 30 ± 5 meV do máximo da banda de valência. Foram estimadas energias de hiato de 1,519 eV para 10 K e 1,43 eV para a temperatura ambiente.

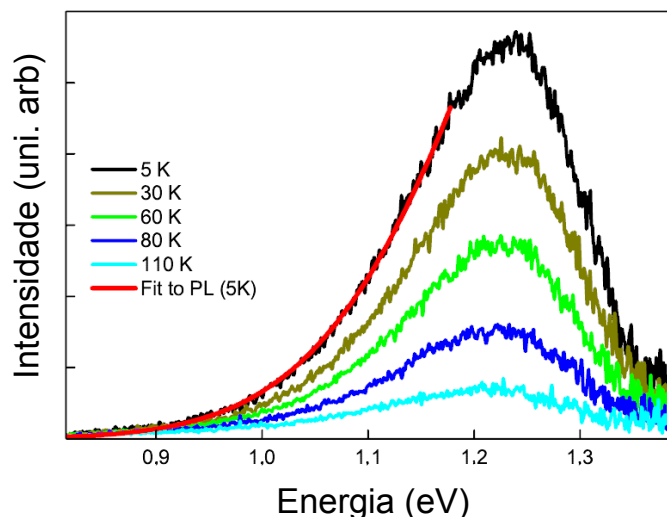


Figura 2.12: Espectros de fotoluminescência de filme fino de CZTS, rico em Zn e pobre em Cu, para diferentes temperaturas. A excitação foi realizada pela linha 488 nm do laser de Ar^+ . A intensidade de emissão entre 0,8 e 1,18 eV para o espectro de 5 K foi ajustada à equação 2.20. Adaptado de [12].

O estudo da emissão da fotoluminescência de acordo com modelo das flutuações de potencial tem vindo a ganhar destaque entre os estudos apresentados nos últimos anos. Leitão *et al.* [12, 23] apresenta dois estudos em que a fotoluminescência no CZTS é discutida a partir do modelo de flutuações de potencial. Nestes trabalhos foram estudadas amostras de filmes finos de CZTS com uma composição rica em zinco e pobre em cobre. Os resultados de fotoluminescência mostram uma banda de emissão larga e assimétrica, centrada a $1,24 \pm 0,01$ eV (ver figura 2.12). A emissão apresenta um deslocamento para maiores energias com o aumento da potência de excitação, $\sim 23,5$ meV por década, e quando ajustada a intensidade da luminescência à lei da potência obtém-se um comportamento sublinear com $k=0,99$, com a variação da temperatura de 5 até 160 K verifica-se um desvio para menores energias de ~ 24 meV, sendo este um comportamento oposto à aquele esperado para as recombinações DAP. A dependência da banda emissão com a variação da potência de excitação e temperatura mostra um comportamento típico de transições radiativas envolvendo estados de *tails* criadas por flutuações de potencial. Com o aumento da potência verifica-se um deslocamento da banda de emissão para maiores energias e quando se aumenta a temperatura o desvio é para menores energias. Para estas amostras foi proposto um modelo de recombinação radiativa entre um elétron com um buraco ligado a num nível aceitador, alargado por flutuações de potencial do topo da banda de valência. Foi estimada a energia de ionização do nível aceitador entre 29-40 meV e uma profundidade das flutuações de potencial na banda de valência de 172 ± 2 meV. Um estudo recente mostra uma banda larga centrada a 1,29 eV que é atribuída a uma transição banda-estado ligado com uma energia de ativação térmica de 140 meV [71]. Tendo em consideração a composição ligeiramente rica em cobre e pobre em zinco, esta transição foi atribuída ao defeito aceitador Cu_{Zn} . Grossberg *et al.* [74] apresentam um espectro de fotoluminescência constituído por duas bandas centradas a 1,27 eV e 1,35 eV com alguma assimetria. Com o aumento da potência há um deslocamento para o azul, 15 meV por década. Obtiveram energias

de ativação térmicas de 289 ± 7 meV e 277 ± 6 meV, respectivamente para a primeira e segunda banda. A origem da emissão foi atribuída a uma recombinação tipo BI, envolvendo um estado aceitador suficientemente profundo de modo uma vez que as *tails* da banda de valência, são pouco profundas, $\gamma = 11$ meV. O estudo comparativo entre CIGS e CZTS em condições pobres em Cu mostra que a luminescência é bastante semelhante para os dois materiais [76]. O espectro é dominado por transições B-T a baixa temperatura e baixa densidade de excitação e transições banda-banda quando se aumenta a temperatura ou densidade de excitação.

Existem ainda mais estudos que apresentam medidas de fotoluminescência para o CZTS. No entanto a origem da emissão não é discutida em detalhe [73, 77].

Capítulo 3

Procedimento experimental

3.1 Estrutura nominal das amostras

No sentido de otimizar as técnicas de crescimento de CZTS para a obtenção de células solares com melhor eficiência, estudaram-se neste trabalho dois conjuntos de amostras de CZTS em que a sulfurização das amostras foi feita a partir de dois métodos diferentes. Em ambos os métodos, considerou-se a deposição de um, dois ou quatro períodos dos precursores metálicos (Zn/Sn/Cu, ZTC). Inicialmente procedeu-se à sulfurização das amostras em caixa de grafite, tendo os precursores sido otimizados para este método. Com vista a melhorar a qualidade da camada absorvente, avançou-se para a implementação do método de sulfurização em fluxo de enxofre.

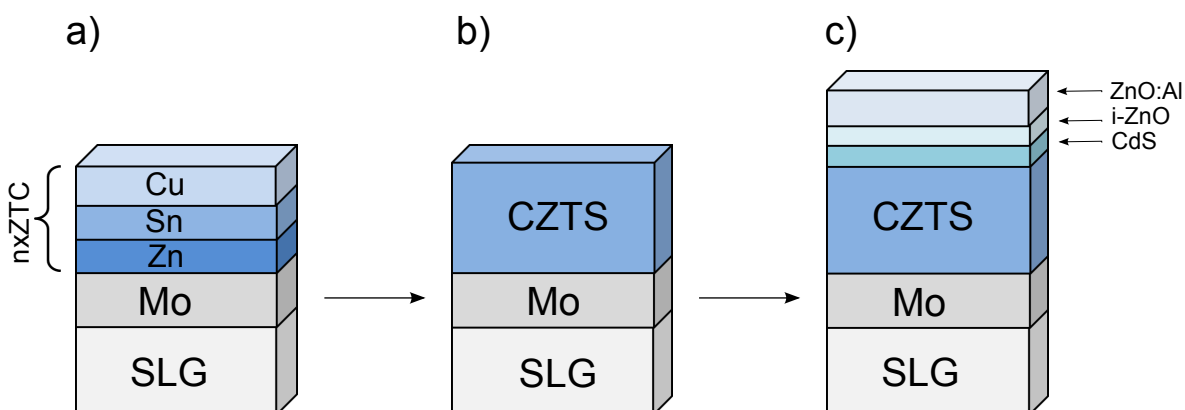


Figura 3.1: Descrição das etapas de deposição, crescimento e fabricação da célula de CZTS. Em a) está indicada a ordem de deposição dos precursores metálicos. O crescimento da camada absorvente de CZTS (b)) foi efetuada segundo um de dois métodos diferentes: sulfurização em caixa de grafite ou sulfurização em fluxo de enxofre. Em c) está indicada a estrutura final da célula.

De modo a proporcionar uma melhor visualização das etapas de deposição, crescimento e fabricação da célula de CZTS, estas fases encontram-se representadas na figura 3.1. As diferentes camadas que compõem a célula de CZTS foram preparadas através de diferentes métodos de deposição. A camada de molibdénio (Mo) foi depositada sobre o substrato de vidro (SLG, *Soda Lime Glass*), que serve como suporte mecânico para a célula, por pulverização catódica em corrente contínua (DC). O Mo serve como contacto posterior. Seguiu-se a deposição da camada absorvente CZTS, que acontece em duas etapas. Primeiramente são depositados os precursores metálicos, figura 3.1 a), seguido da sulfurização. Os precursores metálicos foram depositados sequencialmente uns sobre os outros pelos processos de pulverização catódica por radiofrequência e evaporação. O Cu e Sn foram pulverizados a partir de alvos de alta pureza, enquanto enquanto o Zn foi termicamente evaporado (todos os materiais tinham

uma pureza de 99,999%). Antes da deposição de precursores, a câmara de vácuo foi bombeada para uma pressão inferior a 10^{-5} mbar, ambos os processos de deposição, pulverização e evaporação, foram realizadas sob uma atmosfera de Ar + 10% H_2 a uma pressão de 4×10^{-4} mbar. A distância entre o alvo e o substrato era de 10 cm. Este método permite a deposição com boa reprodutibilidade de n períodos Zn/Sn/Cu. As taxas de deposição das fontes individuais foram calibradas de modo a que o teor dos precursores, Zn, Sn, Cu, seja controlado através do tempo de deposição. Os precursores foram sulfurizados num forno tubular a uma pressão constante de 500 mbar. O primeiro conjunto de amostras foi colocado numa caixa de grafite, juntamente com 240 mg de pedaços de S de alta pureza. Para o segundo conjunto os precursores foram diretamente expostos a um fluxo de $N_2 + 5\%H_2$ mais vapor de S a 40 ml/min. Neste processo o S é evaporado a uma temperatura de 230 °C. Em ambos os casos, a sulfurização foi realizada a uma temperatura máxima de 570 °C durante 30 minutos. Seguidamente, as amostras foram deixadas a arrefecer até à temperatura ambiente, sem qualquer intervenção. As condições de sulfurização para os dois métodos encontram-se resumidas na tabela 3.1. Após a formação da camada absorvente, estabeleceu-se a junção p-n através de um banho químico de CdS, formando uma camada com 50 nm de espessura. Depois do banho químico nos filmes depositou-se a janela ótica constituída pela deposição de óxido de zinco intrínseco, i-ZnO, e pela deposição de ZnO:Al, por pulverização catódica em radiofrequência [78].

Tabela 3.1: Descrição das condições de sulfurização.

Tipo	Fonte de S Temp. Max. (°C)	Gás de Transporte	Pressão/Forno (mbar)	Temp. Max. (°C)	Δt (minutos)
Caixa de grafite	-	$N_2 + 5\%H_2$	500	570	30
Fluxo de Enxofre	230	$N_2 + 5\%H_2$	500	570	30

3.2 SEM e EDS

Os dois conjuntos de amostras em estudo foram observadas no microscópio eletrónico de varrimento da marca Hitachi, modelo SU-70, com sistema de microanálise de dispersão de energia de raios-X da marca Bruker, modelo QUANTAX 400, do Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro da Universidade de Aveiro. Foi usada a tensão de aceleração de 25,0 kV para as imagens de superfície referentes à camada absorvente de CZTS e 4,0 kV para as imagens da secção transversal realizadas após a fabricação de células.

3.3 Difração de raios-X

Os difratogramas de raios X foram realizados à temperatura ambiente no Laboratório Central de Análises da Universidade de Aveiro. Para o efeito, foi utilizado um difractor de raios-x Philips X'Pert, modelos MPD, usando radiação X correspondente a linha K_α de um alvo de cobre com $\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$ e com uma tensão de aceleração de 45 kV e corrente de 40 mA. A indexação dos difratogramas foi realizada recorrendo à base de dados JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*).

3.4 Espectroscopia de Raman

A medidas de espectroscopia de Raman foram realizadas em com um espectrómetro LabRam Horiba, HR800 UV. Para a excitação foi utilizado um laser de estado sólido com o comprimento de onda de 532 nm. Todos os espectros de Raman foram corrigidos devido à variação da posição com temperatura ao longo do dia a partir de uma amostra de silício cristalino padrão.

3.5 Fotoluminescência

A caracterização ótica das amostras pela técnica de Fotoluminescência foi realizada utilizando um espectrômetro de transformada de Fourier, *Bruker*, modelo *IFS 66v*, equipado com um detector de germânio da *North-Coast*, modelo *EO-817*, arrefecido com azoto líquido.

As amostras foram colocadas dentro do crióstato de fluxo de hélio gasoso, ligado por uma linha de transferência da *Oxford Instruments*, modelo *LLT300/13*, ao reservatório de hélio líquido, permitindo deste modo o arrefecimento da amostras na gama 4-300 K. A temperatura da amostra resulta do balanço entre o arrefecimento descrito e o eventual aquecimento obtido a partir de um filamento resistivo de platina existente no crióstato. As amostras estudadas foram excitadas recorrendo a um feixe laser de Ar^+ , modelo 2016, tendo sido usada a linha de 514,5 nm.

Os espectros foram obtidos por transformada de Fourier, sendo posteriormente exportados para formato *ASCII*. Todos os espectros foram sujeitos a correções relativamente à resposta do detector de germânio e à absorção do vapor de água existente no caminho ótico entre a amostra e o detector.

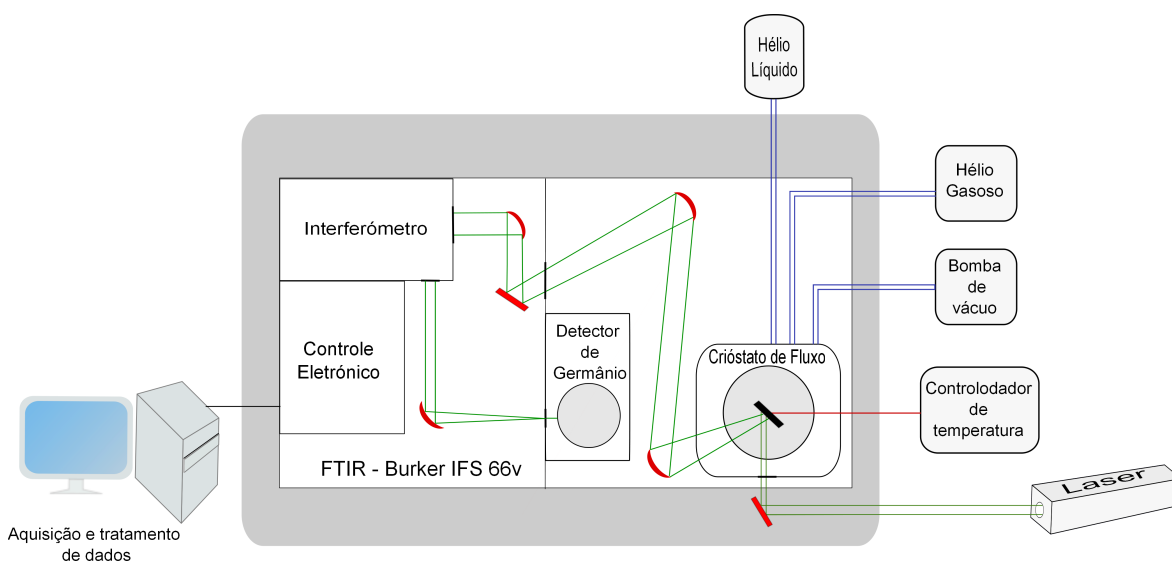


Figura 3.2: Representação esquemática do sistema experimental usado para as medidas de fotoluminescência.

Capítulo 4

Resultados experimentais

4.1 Análise morfológica e composição química

A análise morfológica e química das amostras, descritas na secção 3.1, foi efetuada através da medição de imagens de SEM e de EDS. Nas figuras 4.1 a) a c) mostram-se as imagens de topografia da camada absorvente e em d) a f) as imagens de secção transversal após a deposição das camadas de CdS e de óxido transparente (ZnO), ou seja em células relativas às amostras crescidas por sulfurização em caixa de grafite.

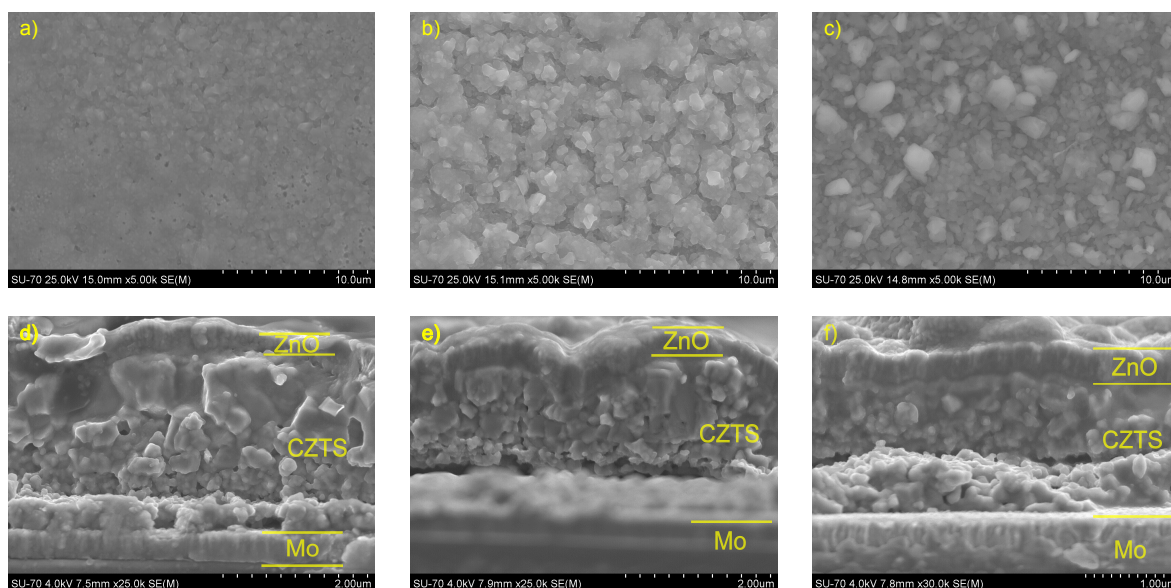


Figura 4.1: Micrografias de SEM das amostras sulfurizadas em caixa de grafite, em que a), b) e c) mostram a superfície e d), e) e f) mostram a secção transversal das amostras GB_1xZTC, GB_2xZTC e GB_4xZTC, respetivamente.

As imagens de topografia da camada absorvente mostram que todas as amostras apresentam uma superfície, aparentemente rugosa, em que o tamanho dos grãos vai aumentando progressivamente de acordo com aumento do número de períodos de ZTC depositados durante o crescimento de cada amostra. As imagens de secção transversal revelam para todas as amostras a presença de várias camadas depositadas em cima do substrato de vidro. Analisando verticalmente as imagens obtidas para as células, verifica-se que a primeira camada tem uma espessura uniforme de ~ 300 nm. Em cima desta camada surgem, aparentemente, duas camadas que no total têm uma espessura de ~ 1

e 2 μm . A estrutura das amostras termina com uma nova camada de espessura de ~ 300 nm. Uma vez que as amostras têm a estrutura de célula, a camada uniforme em cima do substrato, a primeira referida anteriormente, é de Mo enquanto a camada de topo deverá ser de óxido transparente (ZnO). A eventual formação de CZTS deverá ocorrer na região intermédia.

A análise química das amostras foi efetuada por EDS. Na tabela 4.1 apresentam-se as razões das concentrações atómicas para as amostras sulfurizadas em caixa de grafite. Os valores obtidos são uma média a partir de uma pequena região caracteristicamente homogénea representativa da amostra. A partir da análise destes valores pode-se dizer que a amostra GB_1xZTC é a única com uma composição claramente rica em Zn e pobre em Cu. A composição da amostra GB_1xZTC está bastante próxima da composição nominal e de células solares reportadas na literatura com um bom desempenho [15]. As outras duas amostras apresentam composições que estão próximas da estequiometria. No entanto, a amostra GB_4xZTC é pobre em S. O facto de só a primeira (GB_1xZTC) ser rica em Zn e de os precursores utilizados serem idênticos indica perdas de Zn durante o processo de sulfurização para as duas restantes amostras. Adicionalmente, a amostra GB_4xZTC deverá também ter sofrido perdas de S.

Tabela 4.1: Razões entre concentrações atómicas para as amostras sulfurizadas em caixa de grafite, a partir da análise de resultados de EDS de superfície. Os valores nominais para o crescimento em caixa de grafite são indicados assim como as razões correspondentes à estequiometria.

Amostra	$\frac{\text{Cu}}{\text{Zn}}$	$\frac{\text{Cu}}{\text{Sn}}$	$\frac{\text{Zn}}{\text{Sn}}$	$\frac{\text{Cu}}{(\text{Zn}+\text{Sn})}$	$\frac{\text{S}}{(\text{Cu}+\text{Zn}+\text{Sn})}$
GB_1xZTC	1,51	1,92	1,27	0,84	0,9
GB_2xZTC	2,10	1,93	0,92	1,01	0,95
GB_4xZTC	1,91	2,06	1,08	0,99	0,86
Composição Nominal			$\sim 1,2$	$\sim 0,8-0,9$	
Estequiometria	2	2	1	1	1

Na figura 4.2 a) a c) mostram-se as imagens de topografia da camada absorvente e em d) a f) as imagens de secção transversal em células das amostras crescidas por sulfurização em fluxo de enxofre. As imagens de topografia mostram que todas as amostras apresentam, mais uma vez, uma superfície aparentemente rugosa sendo que, com o aumento do número de períodos, se regista tanto uma pequena redução do tamanho de grãos observados à superfície como uma distribuição mais uniforme. As imagens de secção transversal revelam para todas as amostras a presença de várias camadas depositadas em cima do substrato de vidro. A identificação destas camadas é idêntica à discutida a partir da figura 4.1 para o conjunto de amostras anterior. Verifica-se igualmente um considerável aumento do tamanho dos grãos relativamente às amostras sulfurizadas em caixa de grafite. Estas amostras sulfurizadas em fluxo de enxofre mostram variação do tamanho dos grãos em profundidade ao longo da camada absorvente onde se espera a formação de CZTS. Para as amostras SF_2xZTC e SF_4xZTC observam-se grãos de menores dimensões, da ordem da dezena de nanómetros, na região da interface com o Mo, aumentando o seu tamanho ao longo da direção de crescimento, apresentando as maiores dimensões, ~ 1 μm , na interface com a camada de ZnO. A imagem de superfície da amostra SF_4xZTC (figura 4.2c)) sugere a existência de uma maior uniformidade dos grãos observados e uma preponderância dos grãos de grande dimensão.

Nas figuras 4.2 g) e h) apresentam-se os gráficos do mapeamento EDS para as amostras SF_2xZTC e SF_4xZTC. A comparação entre os mapas de SEM e os perfis de concentração dos vários elementos químicos permitem estimar a variação destes elementos em profundidade nas amostras. Visualizando os dois gráficos do mapeamento do EDS apresentados é facilmente perceptível que as distribuições de Mo e S seguem a mesma tendência ao longo das secções transversais nas duas amostras, sugerindo a difusão destes dois elementos. No entanto, é importante nesta técnica ter em conta a dificuldade na distinção dos elementos Mo e S, bem como o facto da análise ser realizada por varrimento das regiões de modo continuado e o volume de interação ser suficientemente grande (ver figura 2.6), para

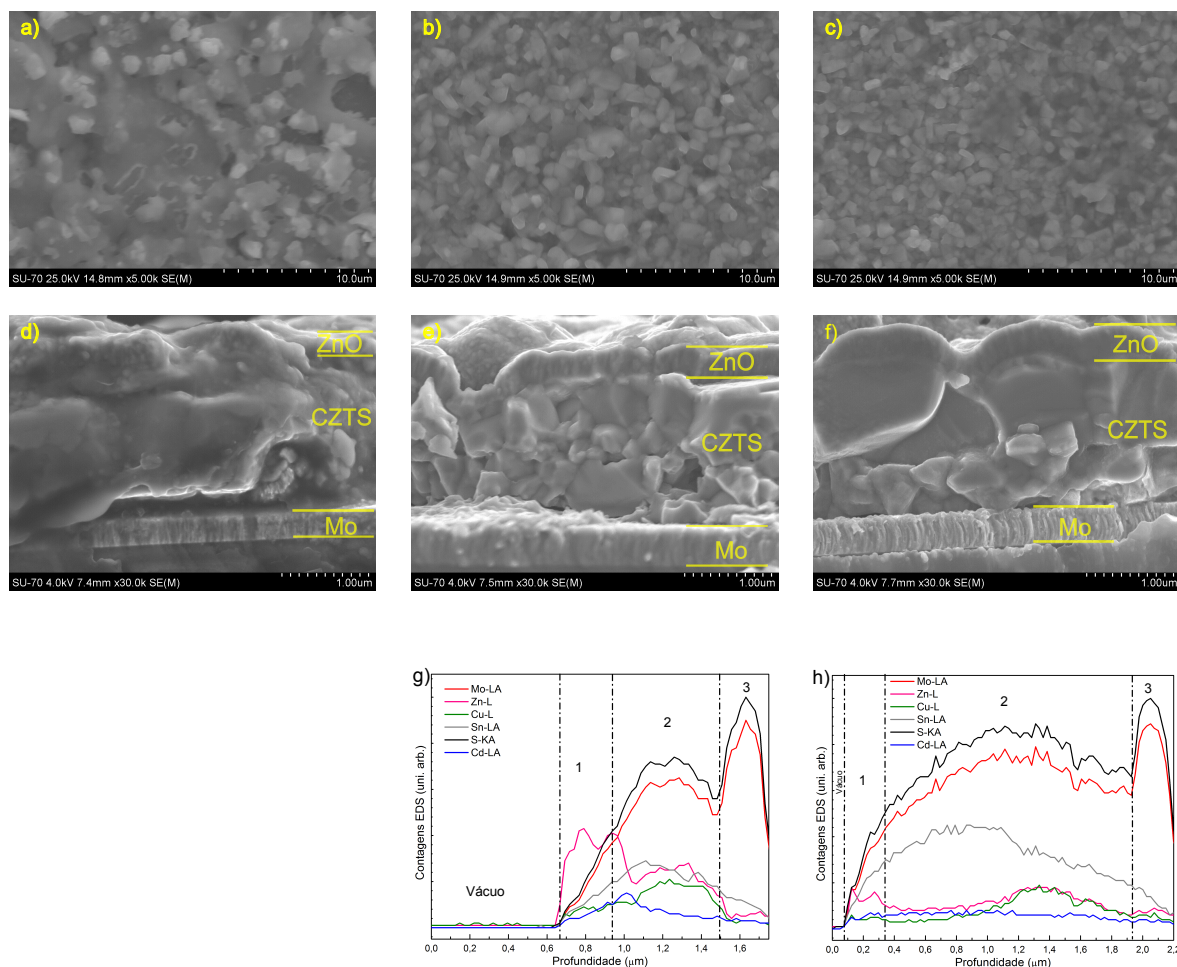


Figura 4.2: Micrografias de SEM das amostras sulfurizadas em fluxo de enxofre, em que a), b) e c) mostram a superfície e d), e) e f) mostram a secção transversal das amostras SF_1xZTC, SF_2xZTC e SF_4xZTC, respetivamente. Em g) e h) mostram-se os perfis de concentração determinados por EDS para as amostras SF_2xZTC e SF_4xZTC, respetivamente.

que seja possível estabelecer inequivocamente as interfaces entre as diferentes regiões. Isto é, o erro destas medidas é grande e deve ser tido em conta na análise dos seus resultados. Na região 1 da amostra SF_2xZTC o número de contagens referente ao sinal do Zn é maior que o dos restantes elementos, o que está de acordo com a imagem SEM onde é possível ver uma camada de ~ 300 nm bem definida correspondente ao ZnO. Na região 1 da amostras SF_4xZTC também se verifica um aumento do perfil de concentração relativo ao Zn, de acordo com a imagem de SEM na qual se observa a camada de ZnO à superfície da amostra com uma espessura de ~ 300 nm. Relativamente à camada de CdS, a qual foi nominalmente depositada antes da camada de ZnO, ela não é claramente identificada nestas duas amostras uma vez que a sua espessura nominal é de 50 nm. No entanto, para a amostra SF_2xZTC, observa-se um máximo no perfil de concentração de Cd situado logo abaixo da camada de ZnO. Na região 2 da amostra SF_2xZTC os elementos S e Mo apresentam uma concentração que se destaca relativamente aos restantes elementos. Contudo, verifica-se também um aumento do perfil de concentração relativo ao Cu, Zn e Sn, sugerindo a existência de condições para a formação de CZTS. Quanto à amostra SF_4xZTC, na região 2 também se destacam as concentrações dos elementos S e Mo. Verifica-se nesta região 2 que as concentrações de Cu e Zn aumentam, mas apenas a partir de ~ 400 nm do início da região, ou seja, na região próxima da interface com o Mo,

o que corresponderá à zona onde, pela imagem SEM, se visualizam os grãos de menor dimensões. A região 3 das duas amostras é claramente dominada pelos elementos S e Mo o que sugere a presença de MoS_2 . No entanto, esta será a região correspondente à camada de Mo que se diferencia com clareza nas imagens SEM, apresentando-se como uma região bastante compacta. O mapeamento EDS relativo à amostra SF_4xZTC mostra uma concentração mais regular de todos os elementos em profundidade relativamente ao observado para a amostra SF_2xZTC.

A tabela 4.2 mostra os valores para as razões das concentrações atómicas das três amostras sulfurizadas em fluxo de enxofre. Mais uma vez estes valores são uma média obtida a partir de uma pequena região homogênea representativa da amostra. A partir dos valores obtidos para as razões das concentrações atómicas é possível verificar que as três amostras apresentam uma composição próxima da estequiométrica. Nota-se, no entanto, que a composição se vai tornando mais pobre em zinco e rica em cobre com o aumento do número de períodos dos precursores da amostra. Estas composições indicam perdas de Zn durante o processo de sulfurização uma vez que os precursores usados foram idênticos aos utilizados para as amostras depositadas em caixa de grafite onde se obteve no caso da amostra GB_1xZTC, uma composição rica em Zn, como seria de esperar de acordo com a composição nominal apresentada na secção 4.2. No entanto, deve-se ter em conta que os precursores foram otimizados para sulfurização em caixa de grafite, sendo que estes valores obtidos para as amostras sulfurizadas em fluxo de enxofre sugerem que a otimização dos precursores deve ser feita de modo independente para cada uma das técnicas. A comparação das duas tabelas 4.1 e 4.2 sugere que no caso das amostras sulfurizadas em fluxo de enxofre, a proximidade da estequiometria é claramente maior do que no caso da sulfurização em caixa de grafite. Verifica-se também um progressivo afastamento da composição nominal com o aumento do número de períodos para o segundo método, o que sugere um maior controlo da composição da camada absorvente pelo método da sulfurização em caixa de grafite, bem como para um menor número de períodos de ZTC. Isto é compatível com o facto de os precursores terem sido otimizados para este método e a amostra com composição mais próxima da composição nominal ser a GB_1xZTC. Contudo, deve-se realçar a formação de grãos de maiores dimensões para as amostras crescidas por sulfurização em fluxo de enxofre comparativamente à caixa de grafite, das quais a amostra com 4 períodos (SF_4xZTC) é a que apresenta grãos de maiores dimensões. Este melhoramento da morfologia da camada absorvente de CZTS é consistente com os resultados obtidos para a eficiência em células solares para estas amostras. Na realidade, esta amostra é a que apresenta melhor eficiência (2,4%) de entre todas as estudadas neste trabalho [78]. Da série de amostras sulfurizadas em caixa de grafite a que obteve melhor desempenho foi a amostra GB_1xZTC com uma eficiência de 1,1%, valor que é aproximadamente metade do anterior [78]. Este baixo valor de eficiência deverá estar relacionado com o facto de a amostra ser rica em zinco, ou seja, apresenta condições propícias ao aparecimento de defeitos intrínsecos e/ou precipitados de outras fases como o ZnS.

Tabela 4.2: Razões entre concentrações atómicas para as amostras sulfurizadas em fluxo de enxofre, a partir da análise de resultados de EDS de superfície. Os valores nominais para o crescimento em fluxo de enxofre são indicados assim como as razões correspondentes à estequiometria.

Amostra	$\frac{\text{Cu}}{\text{Zn}}$	$\frac{\text{Cu}}{\text{Sn}}$	$\frac{\text{Zn}}{\text{Sn}}$	$\frac{\text{Cu}}{(\text{Zn}+\text{Sn})}$	$\frac{\text{S}}{(\text{Cu}+\text{Zn}+\text{Sn})}$
SF_1xZTC	1,93	1,85	0,96	0,94	0,98
SF_2xZTC	1,97	1,84	0,94	0,95	0,93
SF_4xZTC	2,05	1,86	0,91	0,97	0,91
Composição Nominal			~1,2	~0,8-0,9	
Estequiometria	2	2	1	1	1

4.2 Análise estrutural

A análise estrutural dos dois conjuntos de amostras foi realizada em duas fases. Primeiramente foram analisados os resultados obtidos por XRD com a finalidade de caracterizar as fases presentes seguindo-se, de modo a complementar este primeiro estudo, a análise dos resultados da espectroscopia de Raman.

4.2.1 Caracterização estrutural por difração de raios-X

Os difratogramas de raios-X das amostras crescidas em caixa de grafite são apresentados na figura 4.3. Uma primeira análise permite dizer que houve formação de CZTS nos três filmes através da presença de vários máximos referentes às reflexões características, tal como sugeriam as imagens SEM e as medidas de EDS. Todos os espectros mostram um máximo de difração dominante compatível com a reflexão (112) do CZTS, sendo, no entanto, observados outros máximos de difração de menor intensidade relativa. Este resultado mostra uma boa cristalinidade das amostras. A amostra GB_4xZTC aparenta ser a mais cristalina da série, uma vez que apresenta os máximos de difração mais resolvidos e uma menor largura a meia altura da reflexão (112) do que nas outras duas amostras ($2\theta = 0,16^\circ$ para as amostras GB_1xZTC e GB_2xZTC, e $2\theta = 0,12^\circ$ para a amostra GB_4xZTC). Existem três máximos de difração com origem no Mo. Os difratogramas das três amostras apontam para o CZTS como a fase dominante, no entanto, não é possível excluir a presença das fases CTS e ZnS considerando apenas os resultados obtidos por XRD. A partir dos resultados apresentados na figura 4.3 conclui-se que, apesar da diferença no número de períodos dos precursores, todas as amostras apresentam fundamentalmente a mesma fase.

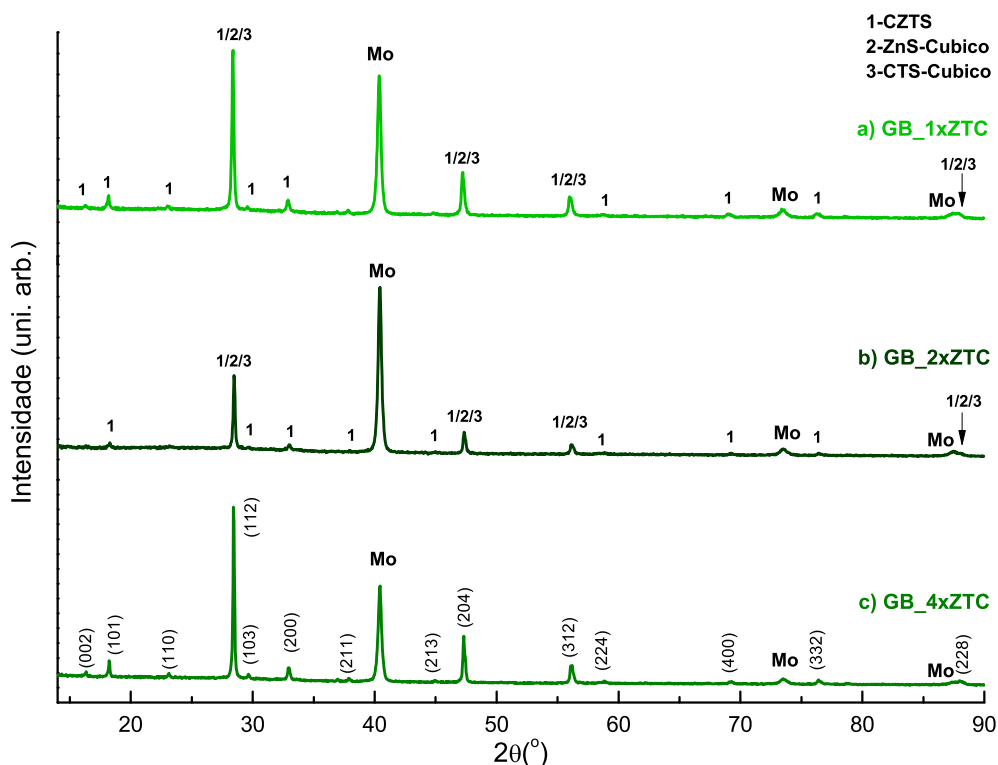


Figura 4.3: Difratogramas de XRD das amostras sulfurizadas em caixa de grafite.

Para o cálculo dos parâmetros de rede a e c , recorreu-se à relação tetragonal, entre a separação

interplanar, os índices de Miller e os parâmetros de rede:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}. \quad (4.1)$$

Escolheu-se o plano (200) para a o cálculo direto de a e o plano (112) para o cálculo de c . Procedeu-se também ao cálculo da distorção tetragonal $c/2a$, que dá informação relativa à forma da célula unitária. Os valores obtidos para os parâmetros de rede e distorção tetragonal estão apresentados na tabela 4.3, estando em concordância com aqueles apresentados na tabela 2.1 da secção 2.1.1. O único valor que apresenta um pequeno desvio é o parâmetro c da amostra GB_2xZTC, sendo este um pouco mais pequeno do que seria esperado, o que se reflete numa distorção tetragonal com um valor mais distante da unidade relativamente às outras duas amostras. Este resultado pode indicar que a amostra estará sujeita a tensões. Globalmente, todos os valores estão próximos de 1, o que significa que a camada absorvente de CZTS mantém a sua tetragonalidade.

Tabela 4.3: Parâmetros de rede a e c calculados a partir das posições das reflexões (200) e (112) para as amostras sulfurizadas em caixa de grafite. A distorção tetragonal é calculada com base nos valores de a e c para cada amostra.

Amostra	a (Å)	c (Å)	$\frac{c}{2a}$
GB_1xZTC	5,447	10,991	1,01
GB_2xZTC	5,427	10,779	0,993
GB_4xZTC	5,436	10,866	0,999

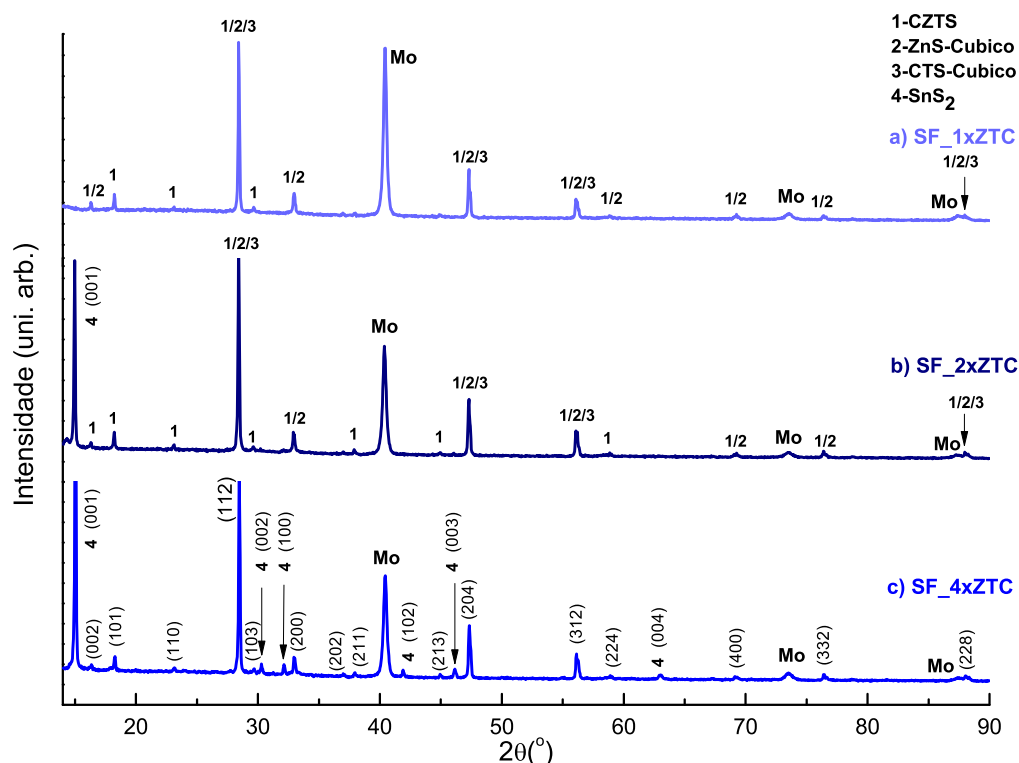


Figura 4.4: Difratogramas de XRD das amostras sulfurizadas em fluxo de enxofre.

Na figura 4.4 mostram-se os difratogramas de XRD para as amostras sulfurizadas em fluxo de enxofre. Tal como para as amostras sulfurizadas em caixa de grafite, o máximo de difração mais

intenso é compatível com a reflexão no plano (112) do CZTS sendo observados outros máximos de difração de menor intensidade relativa, a maioria dos quais relacionados com o CZTS. As amostras GB_1xZTC e GB_4xZTC apresentam uma menor largura a meia altura da reflexão (112) do CZTS ($0,16^\circ$ para as amostras GB_2xZTC e $0,11^\circ$ para a amostra GB_1xZTC e GB_4xZTC,). Novamente se verifica a presença de Mo, com um máximo bastante intenso a $2\theta = 40,4^\circ$. As amostras SF_2xZTC e SF_4xZTC apresentam um máximo bastante intenso correspondente ao SnS_2 a $2\theta = 15,0^\circ$, sendo que a amostra SF_4xZTC apresenta vários outros máximos mais residuais correspondentes a esta fase secundária. Este resultado está de acordo com os obtidos por EDS que mostravam que as amostras iam ficando progressivamente mais pobres em zinco com o aumento do número de períodos dos precursores depositados. Mais uma vez todos os difratogramas apontam para o CZTS como a fase dominante. No entanto não se pode excluir a possibilidade da existência de CTS e ZnS nas amostras olhando apenas para os resultados obtidos por XRD, pelo que se recorreu à espectroscopia de Raman.

Os cálculos dos parâmetros de rede e distorção tetragonal para as amostras sulfurizadas em fluxo de enxofre, apresentados na tabela 4.4, foram realizados seguindo o mesmo procedimento utilizado para as amostras sulfurizadas em caixa de grafite. Os parâmetros a e c para estas amostras apresentam valores de acordo com aqueles apresentados na tabela 2.1 da secção 2.1.1. Todas as amostras apresentam uma distorção tetragonal com um valor igual ou muito próximo de 1, pelo que a camada de CZTS destas amostras sulfurizadas em fluxo de enxofre mantém a sua tetragonalidade, não estando distorcida.

Tabela 4.4: Parâmetros de rede a e c calculados a partir das posições das reflexões (200) e (112) para as amostras sulfurizadas em fluxo de enxofre. A distorção tetragonal é calculada com base nos valores de a e c para cada amostra.

Amostra	a (Å)	c (Å)	$\frac{c}{2a}$
SF_1xZTC	5,434	10,880	1,001
SF_2xZTC	5,439	10,877	1,000
SF_4xZTC	5,430	10,849	0,999

4.2.2 Caracterização estrutural por espectroscopia de Raman

A figura 4.5 apresenta os resultados obtidos por espectroscopia de Raman para as amostras sulfurizadas em caixa de grafite na sua forma de célula, como se pode ver pela presença do modo de vibração a $301,3 \text{ cm}^{-1}$ relativo ao CdS. A presença de CZTS é confirmada nas três amostras pelos seus dois modos de vibração tipicamente mais intensos a $288,4$ e $338,4 \text{ cm}^{-1}$, correspondentes ao modo de simetria A para o caso da kesterite e A_1 para a estanhite. Observam-se outros modos de vibração com intensidade mais baixa, também referentes ao CZTS, correspondentes aos modos de simetria E/B a $143,5 \text{ cm}^{-1}$, $167,1 \text{ cm}^{-1}$ e $373,9 \text{ cm}^{-1}$. Existe também um ombro a $348,2 \text{ cm}^{-1}$ junto ao modo de vibração principal, bastante evidente na amostra GB_2xZTC, contudo menos visível para as outras duas amostras. A origem do modo de vibração a $97,7 \text{ cm}^{-1}$, de acordo com a literatura disponível (ver tabela 4.5), pode ser atribuída ao CZTS, bem como ao ZnO na sua fase wurzite. Assim sendo, não é possível identificar este modo de vibração de uma forma inequívoca. Observa-se um modo de vibração a $241,1 \text{ cm}^{-1}$, no entanto não existe evidência para que este seja atribuído ao CZTS ou a alguma das fases binárias ou ternárias que caracteristicamente surgem durante a produção da liga quaternária. As medidas de espectroscopia de Raman não mostram a existência de fases secundárias nas três amostras crescidas em caixa de grafite.

Na figura 4.6 apresentam-se os espectros de Raman para as três amostras sulfurizadas em fluxo de enxofre. Tal como acontecia para as amostras sulfurizadas em caixa de grafite, observa-se um modo de vibração a $301,3 \text{ cm}^{-1}$ relativo ao CdS. A presença de CZTS é confirmada, mais uma vez, pelos seus modos de vibração a $288,7 \text{ cm}^{-1}$ e $338,6 \text{ cm}^{-1}$, observando-se outros de intensidade mais baixa a $146,9 \text{ cm}^{-1}$, $165,6$, $252,1 \text{ cm}^{-1}$ e $362,7 \text{ cm}^{-1}$. O ombro a $347,6 \text{ cm}^{-1}$ associado ao modo de vibração a $338,6 \text{ cm}^{-1}$, está bem definido para a amostra SF_4xZTC, sendo praticamente inexistente para as

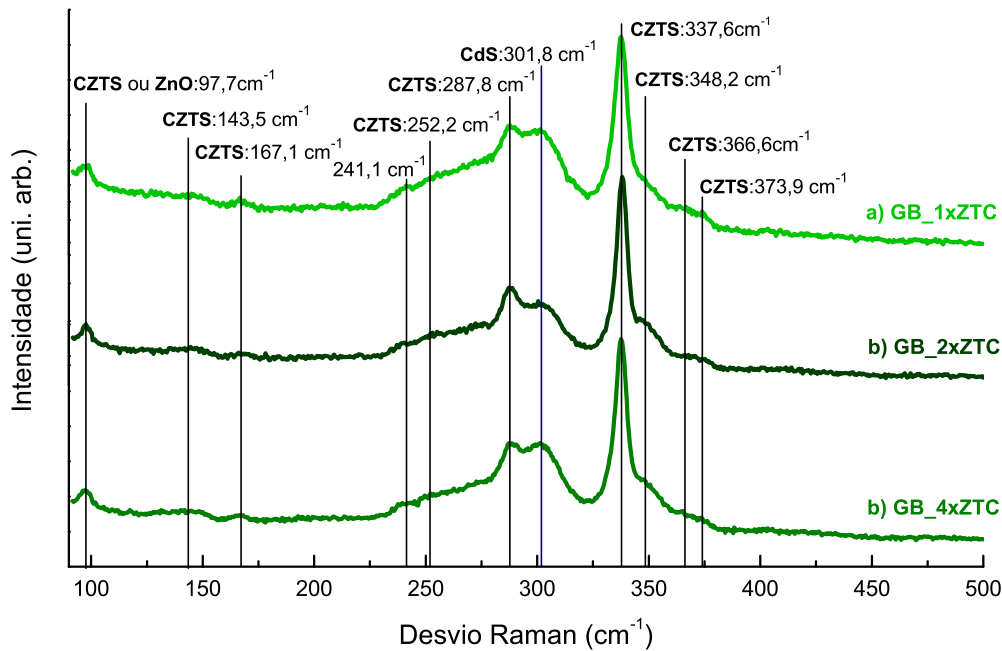


Figura 4.5: Espectros de Raman para as amostras sulfurizadas em caixa de grafite. Os modos de vibração principais foram identificados de acordo com as respectivas fases cristalinas.

outras duas amostras. O modo de vibração tipicamente largo a $374,7 \text{ cm}^{-1}$ não existe para a amostra SF_4xZTC. As três amostras apresentam um modo de vibração relativo à fase secundária CTS a $355,2 \text{ cm}^{-1}$. Tal como acontecia para as primeiras amostras não é possível esclarecer a origem do modo de vibração a $98,2 \text{ cm}^{-1}$.

A observação dos modos vibracionais está dependente do coeficiente de absorção dos materiais que compõem as amostras e, conseqüentemente da profundidade de penetração do laser nas amostras. A partir da tabela de valores fornecidas na literatura em [16], para a variação do coeficiente de absorção com o comprimento de onda, para o CZTS, calculou-se o coeficiente de absorção ($\alpha \approx 3,3 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$) correspondente ao valor de comprimento de onda de 532 nm, recorrendo a uma interpolação linear dos valores disponíveis. A profundidade de penetração, na espectroscopia de Raman na configuração de retrodispersão é dada por $d = \frac{1}{(2\alpha)}$ em que α é o coeficiente de absorção. Para o caso em estudo obteve-se $d_{\text{CZTS}} = 152 \text{ nm}$. Mesmo considerando que a absorção nas camadas de CdS e ZnO é desprezável, o valor obtido para $d_{\text{CZTS}} = 152 \text{ nm}$ indica que a análise de espectroscopia de Raman é realizada apenas à superfície, podendo existir diferentes fases em profundidade não detetáveis nesta análise.

Como se viu na secção 4.1, a amostra GB_1xZTC possui uma composição rica em Zn o que favorece formação da fase secundária ZnS. Contudo, esta fase não aparece nos resultados de espectroscopia de Raman. Da literatura é sabido que esta fase tem tendência a surgir na região mais profunda da camada absorvente de CZTS. De acordo com o cálculo anterior para a profundidade de penetração, verifica-se que o laser não penetra o suficiente para atingir a profundidade à qual possivelmente surgem os precipitados de ZnS, pelo que não se deve excluir a existência desta fase secundária para nenhuma das amostras sulfurizadas pelos dois métodos e principalmente para a amostra GB_1xZTC rica em Zn.

De acordo com os dados de XRD seria de esperar a confirmação de presença da fase SnS_2 , pela espectroscopia de Raman, nas amostras SF_2xZTC e SF_4xZTC. Contudo, tal não se verifica, indicando

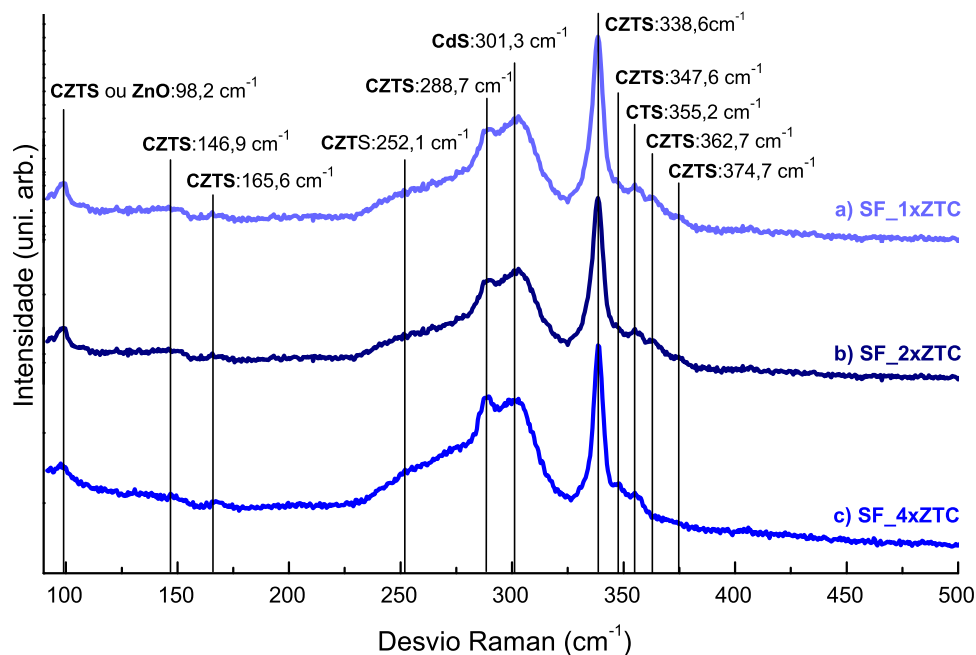


Figura 4.6: Espectros de Raman para as amostras sulfurizadas em fluxo de enxofre. Os modos de vibração principais foram identificados de acordo com as respectivas fases cristalinas.

assim, que o SnS_2 não está distribuído homogeneamente pela amostra, uma vez que espectroscopia de Raman é um estudo mais localizado relativamente ao XRD. Desta forma, a ausência da detecção da fase de SnS_2 sugere que a região de estudo em Raman não conteria esta fase. A possibilidade de a fase de SnS_2 se formar a uma profundidade considerável na amostra e assim a profundidade de penetração do laser não ser suficiente para se alcançar essa fase, é menos provável, uma vez que analisando os perfis de concentração do S e Sn apresentados no mapeamento EDS (secção 4.1), estes dois elementos estão mais concentrados à superfície da camada absorvente de CZTS.

A tabela 4.5 resume as frequências e as respetivas propostas de atribuição dos modos de vibração observados para os dois conjuntos de amostras estudados, juntamente com os dados descritos na literatura.

Tabela 4.5: Frequências dos modos de vibração de Raman e respetiva atribuição à fase cristalina, estrutura, e modo de simetria propostos para o CZTS, em comparação com os dados experimentais relatados na literatura em [40], [16], [80], [74], [81], [82] com as frequências calculadas para o CZTS para as estruturas kesterite (estanhite) apresentados em [19].

Neste Trabalho (cm^{-1})		Composto	Fase	Modo de Simetria	Experimentais (cm^{-1})						Teóricos (cm^{-1})
GB	FS				[40]	[16]	[80]	[74]	[81]	[82]	[19]
97,7	98,2	CZTS	KS (ST)	E/B			97	98			98,82 98,83 (95,85 95,86)
		ZnO	Wurzite						98		
143,5	146,9	CZTS	KS (ST)	E/B			143	142			
167,1	165,6	CZTS	KS (ST)	E/B			166	168			166,65 168,21 (161,68 162,63)
252,2	252,1	CZTS	KS (ST)	E/B			252	252			250,26 257,85
287,8	288,7	CZTS	KS (ST)	A(A ₁)			287	287			284,30(277,12)
301,8	301,3	CdS		A ₁ (LO)						301	
337,6	338,6	CZTS	KS (ST)	A(A ₁)			338	337			340,04 (334,08)
348,2	347,6	CZTS	KS (ST)	E/B			351	347			351,55 366,35(346,01 364,87)
	355,2	CTS	Cúbica					356			
366,6	362,7	CZTS	KS (ST)	E/B				367			(360,12 370,63)
373,9	374,7	CZTS	KS (ST)	E/B			368	375			355,80 374,05(360,12 370,63)

4.3 Caracterização ótica por fotoluminescência

As propriedades óticas das amostras crescidas neste trabalho foram estudadas por fotoluminescência no sentido de avaliar a estrutura de níveis de energia destas amostras. Na figura 4.7 a) apresentam-se os espectros de fotoluminescência para as três amostras crescidas em caixa de grafite. Para a amostra GB_1xZTC observa-se uma banda larga na região $\sim 1,0$ a $\sim 1,3$ eV com uma intensidade reduzida. Com o aumento do número de períodos de precursores ZTC depositados regista-se um claro aumento da intensidade relativa da emissão e um alargamento da região de energias em que se observa a luminescência. Para ambas as amostras GB_2xZTC e GB_4xZTC, a emissão é assimétrica apresentando uma diminuição para menores energias bastante mais suave quando comparada com a diminuição para maiores energias. Para estas duas últimas amostras, há evidência para a presença de pelo menos duas componentes a $\sim 1,24$ e $\sim 1,37$ eV. Desta forma, verifica-se que a deposição de precursores em vários períodos permitiu um considerável aumento da intensidade da emissão.

No caso da amostra GB_1xZTC verificou-se que mesmo aumentando a potência para valores elevados (600 mW), o aumento da intensidade da emissão foi pequeno. A reduzida intensidade de luminescência nesta amostra sugere a existência de uma maior densidade de defeitos e/ou uma maior eficiência na captura dos portadores de carga por parte dos defeitos. Adicionalmente, o facto de a amostra ser rica em Zn pode indicar por um lado a ocorrência do defeito dador profundo, Zn_{Cu} , uma vez que este é o defeito com menor energia de formação para estas condições e, por outro lado, pode ocorrer a fase ZnS [32]. Tal como foi discutido anteriormente, os dados de XRD e de Raman não excluem a possibilidade de existência dessa fase. Por outro lado, a imagem de SEM de secção transversal mostra a existência de grãos de reduzida dimensão junto ao molibdénio o que poderá ser compatível com esta fase de ZnS. A sua presença irá permitir a existência de mecanismos de recombinação não radiativa de portadores de carga o que se revela prejudicial do ponto de vista das propriedades óticas.

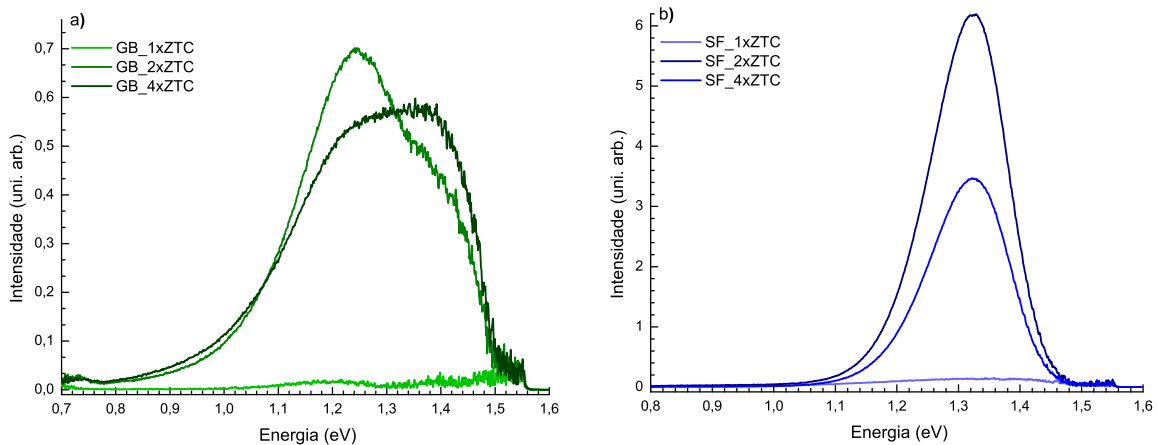


Figura 4.7: Espectros de fotoluminescência para amostras sulfurizadas em caixa de grafite (a) e em fluxo de enxofre (b). A excitação foi feita com o comprimento de onda de 514,5 nm e uma potência de 90 mW. A temperatura de medição foi de: a) 6 K; b) 17 K.

Analisando agora os espectros das amostras sulfurizadas em fluxo de enxofre, verifica-se também para a amostra com apenas um período de precursores ZTC, que a emissão tem uma intensidade bastante mais reduzida do que a observada para as restantes duas amostras deste conjunto. Este resultado está de acordo com o comportamento observado para as amostras sulfurizadas em caixa de grafite. Assim, pode-se concluir que para ambos os métodos de sulfurização a deposição dos precursores em vários períodos favorece claramente o incremento da intensidade da luminescência.

As amostras SF_2xZTC e SF_4xZTC mostram uma banda situada na gama de energias $\sim 1,0$ a $\sim 1,5$ eV. Mais uma vez a emissão é assimétrica revelando uma diminuição para menores energias

mais suave do que para maiores energias. Contrariamente ao observado para a emissão nas amostras sulfurizadas em caixa de grafite (figura 4.7 a)), a emissão apresenta evidência para a presença de apenas uma componente.

Os espectros relativos às amostras sulfurizadas em fluxo de enxofre apresentam uma razão sinal/ruído significativamente maior que as amostras sulfurizadas em caixa de grafite, o que mostra que o método de sulfurização tem uma grande influência nas propriedades óticas das amostras resultantes. Este comportamento está de acordo com a discussão das propriedades morfológicas observadas para todas as amostras estudadas neste trabalho, na qual foi identificado que a sulfurização em fluxo de enxofre leva a um aumento do tamanho médio de grão. Para além disto, convém referir novamente que o estudo das eficiências de células fabricadas com base nestas amostras mostrou que os valores mais elevados em cada método de sulfurização foram obtidos no caso da caixa de grafite para um único período de precursores ZTC (1,1%), enquanto para o fluxo de enxofre foi obtido para quatro períodos de precursores ZTC (2,4 %) [78]. Assim, com base em todas estas propriedades dos dois conjuntos de amostras, o estudo de fotoluminescência vai centrar-se fundamentalmente na amostra SF_4xZTC correspondente à deposição de quatro períodos de precursores ZTC em fluxo de enxofre.

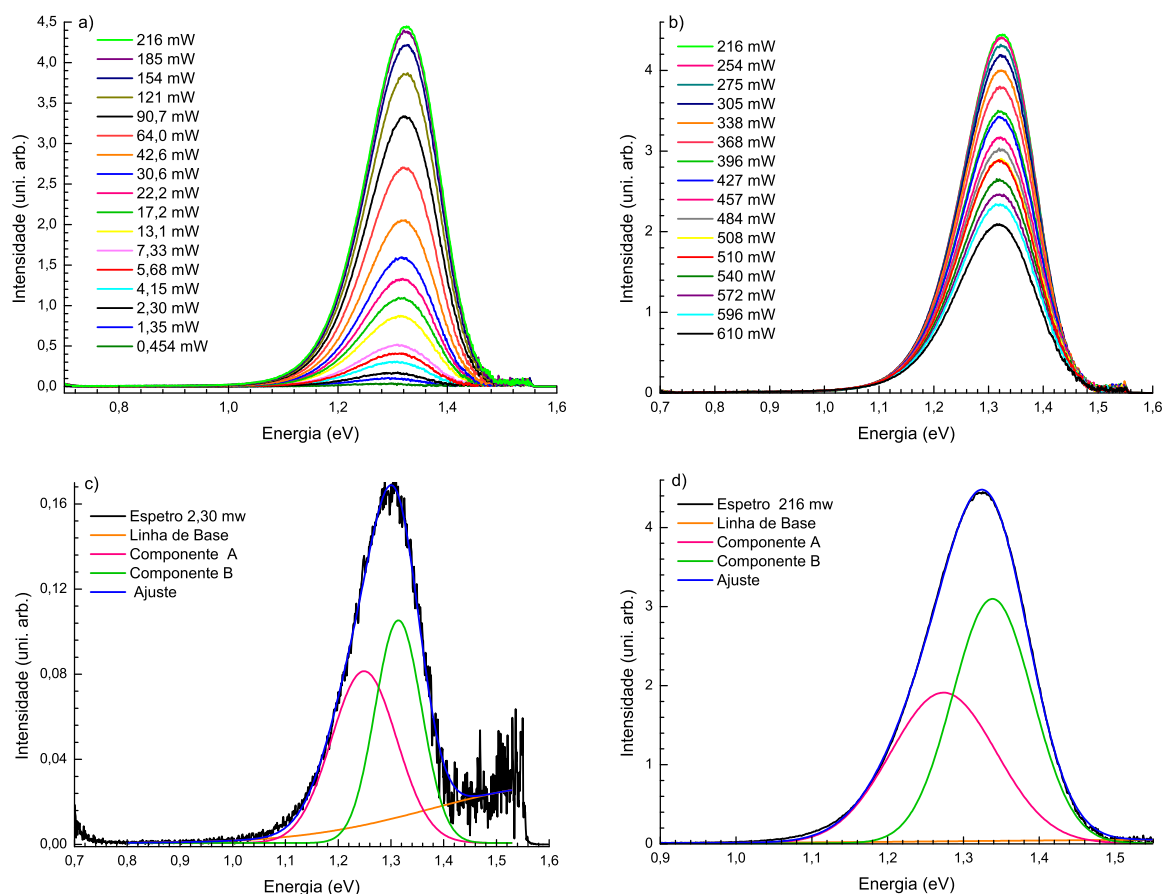


Figura 4.8: a) e b) Dependência na potência de excitação da intensidade da luminescência para a amostra SF_4xZTC medida a 17 K com excitação no comprimento de onda de 514,5 nm. c) e d) Ajustes dos espectros medidos para as potências de 2,30 e 216 mW.

Com a finalidade de determinar o(s) processo(s) de recombinação responsáveis pela emissão da fotoluminescência para a amostra SF_4xZTC mediram-se espectros de fotoluminescência variando a potência de excitação (L) bem como a temperatura. Na figura 4.8 a) e b) apresentam-se os espectros de emissão de fotoluminescência para a variação com L , numa gama entre 0,454 e 610 mW. Verifica-se um aumento da intensidade de emissão até 216 mW (figura 4.8 a)), sendo que para potências

superiores, observa-se uma diminuição progressiva da intensidade de luminescência (figura 4.8 b)). Este comportamento não é esperado uma vez que se espera que ocorra saturação dos níveis de energia que estão a ser preenchidos com a excitação o que resulta numa ausência de dependência da intensidade na potência de excitação na gama de valores mais elevados [68]. O comportamento observado pode corresponder a um aumento da temperatura do filme de CZTS devido à incapacidade do substrato (vidro) em dissipar calor de forma eficiente para potências elevadas.

De forma a analisar a dependência na potência de excitação da intensidade da luminescência, foram efetuados ajustes com duas componentes gaussianas tal como exemplificado nas figuras 4.8 c) e d) para duas potências diferentes. Com base na intensidade total da emissão obtida a partir das duas componentes nos ajustes apresenta-se na figura 4.9 a variação da intensidade (I) em função da potência de excitação (L) e os respetivos ajustes à lei da potência ($I \propto L^k$). Os pontos experimentais mostram três regiões com comportamentos diferentes representadas na figura 4.9 por A, B e C. As regiões A e B foram ajustadas à lei da potência, para as quais se obtiveram valores de k de $0,61 \pm 0,02$ e $0,96 \pm 0,03$ respetivamente. Estes dois valores traduzem um comportamento sublinear nas regiões A e B o que sugere que os mecanismos de recombinação responsáveis pela luminescência nesta amostra envolvem defeitos. A terceira região, C, mostra um efeito inicialmente de saturação seguido da diminuição da intensidade de emissão pelo que não foi efetuado o ajuste à lei da potência.

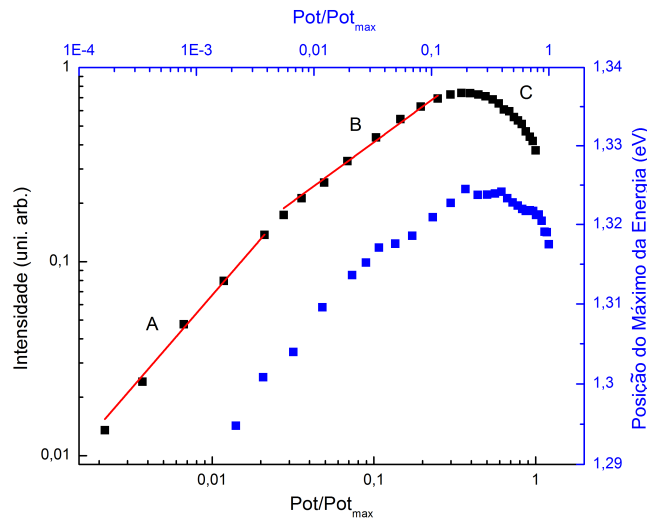


Figura 4.9: Dependência na potência de excitação da intensidade da luminescência (preto) e da posição do máximo da energia (azul) para a amostra SF_4xZTC. Os ajustes a vermelho foram efetuados com a equação $I \propto L^k$.

Com o aumento da potência de excitação observa-se que o máximo da intensidade se desloca ~ 31 meV para maiores energias até $L \sim 216$ mW (ver figura 4.9). Para valores superiores de L verifica-se que existe uma ligeira diminuição (3,4 meV) da energia do máximo de intensidade. O desvio para o azul é um valor demasiado alto para transições envolvendo DAP, estando no entanto próximo dos valores encontrados na literatura para recombinações envolvendo flutuações de potencial no CZTS [32].

A dependência na temperatura da intensidade da luminescência foi estudada considerando uma potência de excitação (90 mW) anterior ao efeito de saturação (figura 4.9). Na figura 4.10 apresentam-se os espetros medidos na gama 17-230 K. Com o aumento da temperatura observa-se um desvio para o vermelho de 142 meV o qual é compatível com transições radiativas envolvendo flutuações de potencial. O desvio observado não pode ser atribuído a transições do tipo DAP uma vez que para estas o desvio ocorre para maiores energias. No sentido de obter a intensidade da luminescência para cada temperatura os espetros foram ajustados considerando o modelo anterior de duas componentes

gaussianas tal como se mostra na figura 4.10 a) e b). Este modelo descreve bem os espectros para todas as temperaturas.

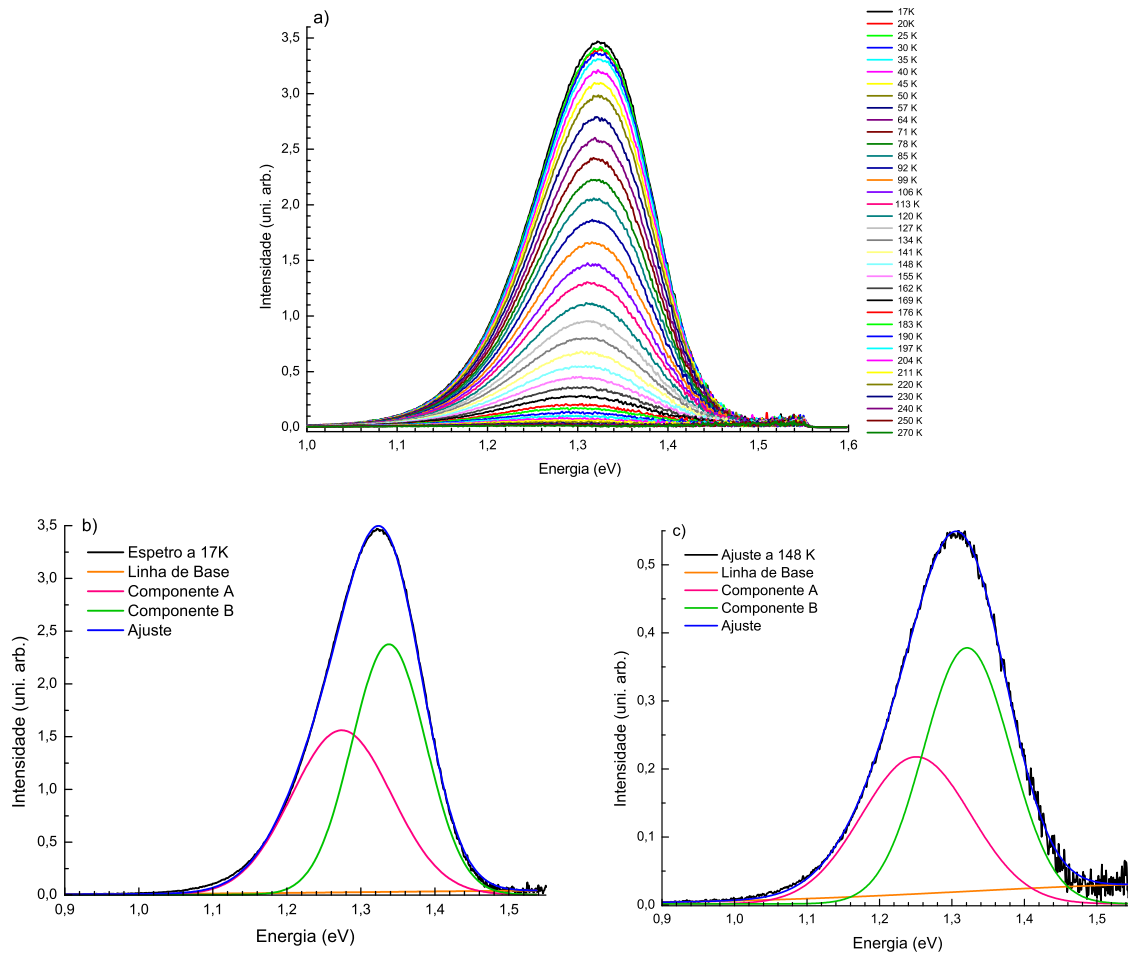


Figura 4.10: a) Dependência na temperatura da intensidade da luminescência para a amostra SF₄xZTC medida com uma potência de excitação de 90 mW e excitada com o comprimento de onda de 514,5 nm. b) e c) Ajustes dos espectros medidos para as temperaturas de 17 K e 148 K.

Na figura 4.11 a) apresenta-se a curva de Arrhenius para a dependência na temperatura da intensidade da luminescência para a potência de excitação de 90 mW. No sentido de se estudar os mecanismos de recombinação não radiativos, efetuou-se o ajuste da equação 2.15 aos pontos experimentais. Neste processo foram considerados diferentes modelos envolvendo um ou mais níveis discretos e/ou uma banda. Desta análise, verificou-se que o melhor modelo é aquele que envolve dois mecanismos não radiativos envolvendo um nível discreto e uma banda. Os parâmetros de ajuste estão indicados na tabela 4.6. Com base nas duas energias de ativação obtidas, aquela que está associada ao mecanismo da extinção da luminescência (altas temperaturas), $E_{bx} = 78 \pm 3$ meV, é interpretada como correspondendo à passagem de portadores de carga do estado radiativo para uma banda. A energia de ativação menor, $E_1 = 15,4 \pm 0,4$ meV, que está associada a um nível discreto é interpretada como traduzindo a presença de defeitos não radiativos na amostra. No que diz respeito aos valores c_1 e c_{bx} , estes são relativamente baixos o que confirma o modelo considerado. Em particular o caso do nível discreto, a razão de degenerescência entre este segundo estado excitado e o estado radiativo é pequena. No que respeita à energia de ativação $E_{bx} = 78$ meV, este valor não corresponde a nenhum dos níveis de energia calculados teoricamente disponíveis na literatura (figura 2.5).

A figura 4.11 b) mostra a curva de Arrhenius para a dependência na temperatura da intensidade da

luminescência para a potência de excitação de 450 mW. Recorde-se que esta potência encontra-se na região (C) onde se verifica a diminuição da intensidade da luminescência com o aumento da potência de excitação. No sentido de testar a hipótese anterior de que a temperatura da amostra nesta variação foi superior ao valor nominal, efetuou-se o ajuste da equação 2.15 aos pontos experimentais. Os parâmetros obtidos estão na tabela 4.6 tendo-se verificado que o melhor modelo é o mesmo para a potência de 90 mW (figura 4.11 a)). Em particular para a região de altas temperaturas onde ocorre a extinção da luminescência estimou-se uma energia de ativação relativamente próxima da obtida para a potência de 90 mW. Este comportamento é compatível com o aumento da temperatura da amostra.

Por último, como se pode ver pela tabela 4.6, os erros obtidos para os parâmetros c_{bx} foram elevados. O facto de este parâmetro estar associado ao ajuste na região de maiores temperaturas e consequentemente a intensidades mais baixas, faz com que a influência dos pontos experimentais desta região para o ajuste seja menor. Isto refletiu-se numa dificuldade de ajuste desta região como se pode ver pela figura 4.11 a) e b), traduzindo-se num erro elevado para estes parâmetros.

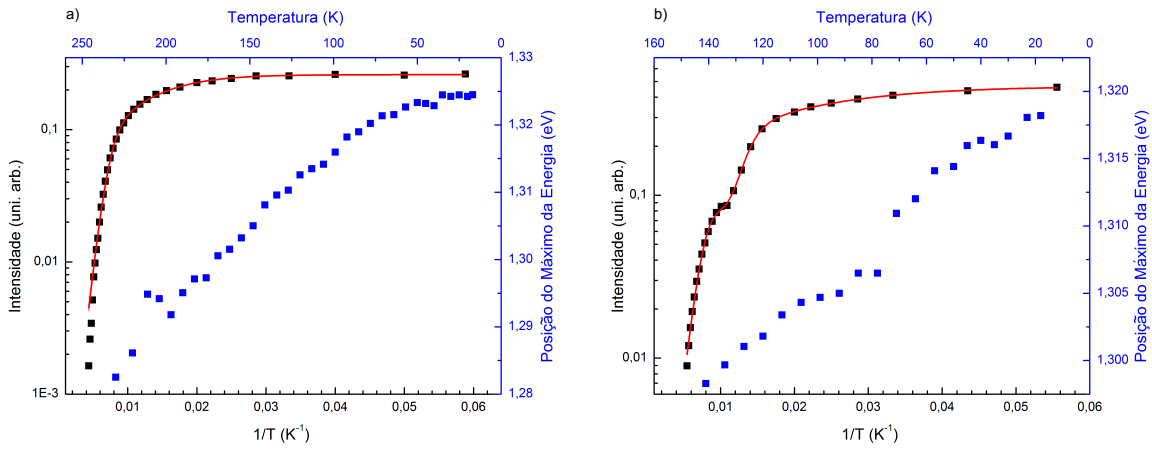


Figura 4.11: Dependência na temperatura da intensidade da luminescência (preto) e da posição do máximo da energia (azul) para a amostra SF_4xZTC, para uma potência de excitação de a) 90 mW e b) 450 mW. O ajuste a vermelho foi efetuado com a equação 2.15.

Tabela 4.6: Parâmetros de ajuste da equação 2.15 à variação da intensidade da luminescência com a temperatura a uma potência de excitação de 90 e 450 mW.

L (mW)	I_0	c_1	E_1 (meV)	c_{bx}	E_{bx} (meV)	g	b	E_{nr} (meV)
90	$0,261 \pm 0,001$	$5,4 \pm 0,4$	$15,4 \pm 0,5$	13 ± 3	78 ± 3	-	-	-
450	8 ± 5	$2,3 \pm 0,2$	$7,4 \pm 0,4$	193 ± 210	$59,8 \pm 0,6$	17 ± 12	337 ± 139	$79,8 \pm 0,5$

No sentido de esclarecer o tipo de transições observadas nos espectros de fotoluminescência, considerou-se o espectro medido para 17 K com a potência de 90 mW e efetuou-se o ajuste na região de menores energias com diferentes expressões teóricas correspondentes a transições do tipo: BT, BB e BI, como se mostra na figura 4.12. A única que reproduziu bem a forma do espectro de emissão e apresentou parâmetros de ajuste com significado físico foi a correspondente à transição BI de acordo com a equação 2.20. Tal como, foi discutido na secção 2.5.2, esta forma da emissão para menores energias relativamente à energia do máximo de intensidade, segue a densidade de estados na banda de valência a qual depende do valor quadrático médio das flutuações de potencial nesta banda. Os parâmetros de ajuste foram $\gamma = 104,7 \pm 0,4$ meV e $E_g - E_I = 1,398 \pm 0,001$ eV. Na figura 4.13 apresenta-se o modelo considerado para as flutuações de potencial e a posição dos níveis aceitadores.

A análise anterior parte do princípio que os filmes são do tipo-p. Esta hipótese é justificado com base nos seguintes pontos: 1) a energia de formação dos dados estudados teoricamente até agora, têm uma maior energia de formação do que os aceitadores; 2) apenas existem relatos na literatura de

material tipo-p; 3) observação do efeito fotoelétrico após a fabricação da célula na qual foi depositada uma camada de CdS tipo n [78].

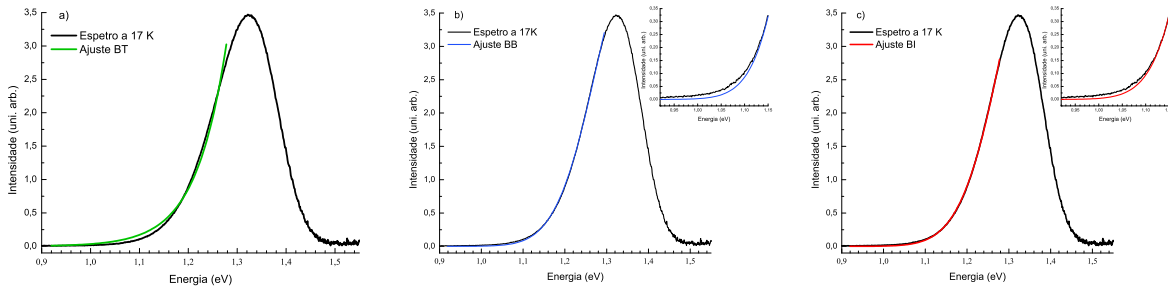


Figura 4.12: Espectros de fotoluminescência para amostras SF_4xZTC medido a 17 K. A excitação foi feita com o comprimento de onda de 514,5 nm e uma potência de excitação de 90 mW. a) Ajuste Banda-Tail, b) Banda-Banda e c) Banda-impureza.

Com base nos ajuste da intensidade da luminescência na região de menores energias, bem como na sua dependência com a temperatura, e considerando o valor espectroscópico para o máximo de intensidade, apresentam-se dois caminhos diferentes para o cálculo da energia de hiato. Por um lado, considerando que a energia de ativação responsável pela extinção da luminescência no regime de altas temperaturas, a energia de ativação $E_{bx} = 78$ meV corresponde à energia de ionização dos níveis aceitadores, E_I , e considerando o valor do parâmetro de ajuste $E_g - E_I = 1,389$ eV, estimou-se o valor $E_g = 1,467 \pm 0,004$ eV. Por outro lado, com base na transição Banda-impureza e tomando em conta a posição espectroscópica a 17 K de 1,325 eV, $E_{bx} = 78$ meV correspondente à passagem de portadores de carga do estado radiativo para uma banda e o valor quadrático médio das flutuações de potencial na banda de valência de $\gamma = 104,7$ meV, obteve-se o valor de $E_g = 1,507 \pm 0,003$ eV para a energia de hiato do filme de CZTS em estudo. Os dois valores obtidos para a energia de hiato encontram-se na gama de valores experimentais presentes na literatura e apresentados na tabela 2.2 da secção 2.1.2.

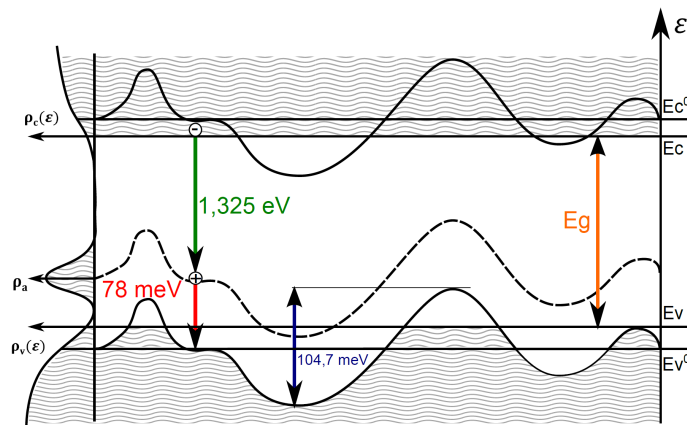


Figura 4.13: Diagrama de bandas de energia e identificação de algumas transições radiativas. Os valores da posição espectroscópica e os estimados para a energia de activação do nível aceitador e valor quadrático médio das flutuações de potencial são indicados.

Por último, convém referir que o facto de se ter ajustado a região de menores energias da banda observada em luminescência com a equação 2.20 realça dois aspetos, por um lado suporta o modelo de ajuste de duas gaussianas para a determinação da intensidade total da luminescência, e por outro sugere que o filme de CZTS é um semiconductor não degenerado, fortemente dopado e compensado.

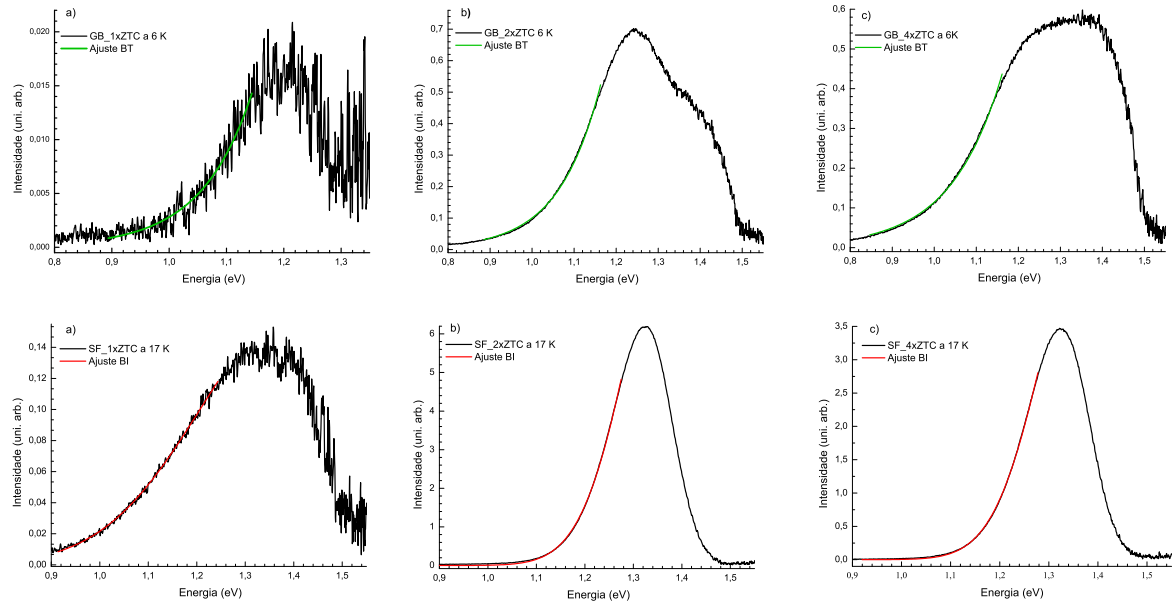


Figura 4.14: Espectros de fotoluminescência para as amostras sulfurizadas em caixa de grafite medidos a 6 K e respectivos ajuste Banda-Tail à região de menores energias. Espectros de fotoluminescência para as amostras sulfurizadas em fluxo de enxofre medidos a 17 K e respectivo ajuste Banda-impureza à região de menores energias. A excitação foi feita com o comprimento de onda de 514,5 nm e uma potência de excitação de 90 mW.

No sentido de verificar a evidência da presença de flutuações de potencial nas restantes cinco amostras em estudo, procedeu-se ao ajuste da intensidade da luminescência na região de menores energias. O melhor ajuste para cada amostra é apresentado na figura 4.14 e os parâmetros de ajustes são apresentados na tabela 4.7. Estes ajustes indicam a presença de flutuações de potencial para todas as amostras independentemente do método de sulfurização. Para as três amostras sulfurizadas em caixa de grafite o ajuste que melhor traduziu a região de menores energias foi o referente a transições BT. Note-se que estas amostras apresentam evidência para a presença de duas componentes, ou seja a transição BT estaria associada à componente de menor energia. As amostras sulfurizadas em fluxo de enxofre, seguem o comportamento da amostra SF_4xZTC, havendo evidência para transições BI. Por último, deve-se referir que os parâmetros de ajuste obtidos estão próximos dos obtidos para a amostra SF_4xZTC. Desta forma, estes ajustes indicam a presença de flutuações de potencial para todas as amostras independentemente do método de sulfurização.

Tabela 4.7: Parâmetros de ajuste da equação 2.15 à variação da intensidade da luminescência com a temperatura a uma potência de excitação de 90 e 450 mW.

Amostra	Tipo de Transição	E_g (meV)	$E_g - E_I$ (meV)	γ (meV)
GB_1xZTC	BT	1,494	-	88 ± 1
GB_2xZTC	BT	1,388	-	$98,7 \pm 0,2$
GB_4xZTC	BT	1,455	-	$120,6 \pm 0,3$
SF_1xZTC	BI	-	$1,413 \pm 0,05$	204 ± 2
SF_2xZTC	BI	-	$1,389 \pm 0,001$	$100,2 \pm 0,3$
SF_4xZTC	BI	-	$1,398 \pm 0,001$	$104,7 \pm 0,4$

Capítulo 5

Conclusões e trabalho futuro

Neste trabalho avaliou-se a influência de duas técnicas diferentes de sulfurização, caixa de grafite e fluxo de enxofre, e do número de períodos de precursores metálicos nas propriedades físicas dos filmes de CZTS.

Observou-se um maior controle da composição da camada absorvente pelo método da sulfurização em caixa de grafite, em particular para a amostra com um período de precursores metálicos. No entanto, as propriedades estruturais e óticas observadas para as amostras crescidas em caixa de grafite revelaram-se claramente inferiores em comparação com as propriedades das amostras sulfurizadas em fluxo de enxofre. Também se verificou que, independentemente da técnica de sulfurização, o incremento do número de períodos de precursores aumenta o tamanho médio de grão. A amostra que apresenta grãos de maior dimensão média é a sulfurizada em fluxo de enxofre e com quatro períodos de precursores metálicos.

Através dos resultados de XRD, em conjunto com os da espectroscopia Raman, verificou-se que o CZTS é a fase dominante da camada absorvente para todas as amostras estudadas. Para a sulfurização em fluxo de enxofre observou-se a presença da fase SnS_2 nas amostras com dois e quatro períodos.

As medidas de fotoluminescência permitiram verificar que a intensidade da luminescência é maior para as amostras sulfurizadas em fluxo de enxofre. Para ambas as técnicas de sulfurização observou-se o aumento da intensidade com o incremento do número de períodos de precursores metálicos. De toda a análise efetuada chegou-se à conclusão que a amostra com melhores propriedades morfológicas, estruturais e óticas é a amostra sulfurizada em fluxo de enxofre com quatro períodos de precursores metálicos. As variações da potência de excitação e na temperatura mostraram que as transições radiativas envolvem flutuações de potencial nas bandas de energia. Um modelo de recombinação radiativa entre um eletrão na banda de condução e um buraco ligado a um nível aceitador sob a influência de flutuações de potencial presentes na banda de valência foi proposto. A profundidade das flutuações de potencial na banda de valência foi avaliada, obtendo-se o valor de $104,7 \pm 0,4$ meV. Foi estimada uma energia de ionização do nível aceitador de 78 ± 3 meV e um valor para a energia de hiato a 17 K compreendido na gama 1,467-1,507 eV. Os mecanismos de desexcitação não radiativa foram investigados tendo-se estabelecido dois canais, um envolvendo um nível discreto e outro uma banda.

Para todas as amostras estudadas neste trabalho verificou-se que a emissão é fortemente influenciada pela densidade de estados da banda de valência envolvendo flutuações de potencial.

No seguimento deste trabalho, sugere-se como trabalho futuro os seguintes pontos:

1. otimização dos precursores metálicos para fluxo de enxofre;
2. estudar com mais detalhe a fotoluminescência observada para as amostras sulfurizadas em caixa de grafite, no sentido de avaliar eventuais defeitos pontuais característicos dos dois métodos de sulfurização;
3. efetuar medidas elétricas para confirmar o carácter compensado das amostras.

Bibliografia

- [1] *Tracking Clean Energy Progress Energy Technology*, OECD/IEA (2012).
- [2] *Renewable Energy Sources and Climate Change Mitigation: Special Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*, editado por O. Edenhofer *et al.* (Cambridge University Press, 2011).
- [3] B. Shin *et al.*, *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, **19**, 894 (2011).
- [4] J.-S. Seol *et al.*, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **75**, 155 (2003).
- [5] J. J. Scragg *et al.*, *Phys. Status Solidi B* **245**, 1772 (2008).
- [6] Y. B. Kishore Kumar, G. S. Babu, P. U. Bhaskar, e V. S. Raja, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **93**, 1230 (2009).
- [7] H. Katagiri *et al.*, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **65**, 141 (2001).
- [8] H. Katagiri, *Thin Solid Films* **480-481**, 426 (2005).
- [9] Y. Miyamoto *et al.*, *Jap. J. Appl. Phys.* **93**, 583 (2009).
- [10] K. Tanaka, M. Oonuki, N. Moritake, e H. Uchiki, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **47**, 596 (2008).
- [11] M. Y. Yeh, C. C. Lee, e D. S. Wu, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **52**, 65 (2009).
- [12] J. P. Leitão *et al.*, *Phys. Rev. B* **84**, 024120 (2011).
- [13] www.metalprices.com, Outubro de 2012.
- [14] www.webelements.com, Outubro de 2012.
- [15] B. Shin *et al.*, *Prog. Photovolt: Res. Appl.*,(2011), DOI:10.1002/pip.1174.
- [16] P. A. Fernandes, P. M. P. Salomé, e A. F. da Cunha, *Journal of Alloys and Compounds* **509**, 7600 (2011).
- [17] K. Tanaka *et al.*, *Phys. Status Solidi (a)* **203**, 2891 (2006).
- [18] S. Chen, X. G. Gong, A. Walsh, e S.-H. Wei, *Appl. Phys. Lett.* **94**, 041903 (2009).
- [19] A. Khare *et al.*, *J. Appl. Phys.* **111**, 083707 (2012).
- [20] S. Schorr, *Thin Solid Films* **515**, 5985 (2007).
- [21] S. Schorr, H. J. Hoebler, e M. Tovar *Eur. J. Mineral* **19**, 65 (2007).

- [22] J. Paier, R. Asahi, A. Nagoya, e G. Kresse, *Phys. Rev. B* **79**, 115126 (2009).
- [23] J. P. Leitão *et al.*, *Thin Solid Films* **519**, 7390 (2011).
- [24] C. Persson, *J. Appl. Phys.* **107**, 053710 (2010).
- [25] Y. Zhang *et al.*, *Phys. Rev. B* **84**, 075127 (2011).
- [26] S. Botti, D. Kammerlander, e M. A. L. Marques, *Appl. Phys. Lett.* **98**, 241915 (2011).
- [27] H. Zhao, e C. Persson, *Thin Solid Films* **519**, 7508 (2011).
- [28] N. Nakayama, e K. Ito, *Appl. Surf. Sci.* **92**, 171 (1996).
- [29] J. Zhang, L. Shao, Y. Fu, e E. Xie, *Rare Met. Mater. Eng.* **25**, 315 (2006).
- [30] J. Vidal, *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **104**, 056401 (2010).
- [31] Y.-H. Li *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **94**, 212109 (2009).
- [32] S. Chen *et al.*, *Phys. Rev. B* **81**, 245204 (2010).
- [33] S. Chen *et al.*, *Phys. Rev. B* **83**, 125201 (2011).
- [34] S. Chen, X. G. Gong, A. Walsh e S.-H. Wei, *Appl. Phys. Lett.* **96**, 021902 (2010).
- [35] P. A. Fernandes, P. M. P. Salomé, e A. F. da Cunha, *Thin Solid Films* **517**, 2519 (2009).
- [36] A. Walsh, S. Y. Chen, S. H. Wei, e X. G. Gong, *Advanced Energy Materials* **2**, 400 (2012).
- [37] I. D. Olekseyuk, I.V. Dudchak, e L.V. Piskach, *Journal of Alloys and Compounds* **368**, 135 (2004).
- [38] A. Nagoya, e R. Asahi, *Phys. Rev. B* **81**, 113202 (2010).
- [39] T. Maeda, S. Nakamura, e T. Wada, *Japanese Journal of Applied Physics* 2011; 50: 04DP07.
- [40] M. Altsaar *et al.*, *Phys. Status Solidi A.* **205**, 167 (2008).
- [41] D. Abou-Ras, M. Nichterwitz, M. J. Romero, e S. S. Schmidt em *Advanced Characterization Techniques for Thin Film Solar Cells*, Vol. 1 editado por D. Abou-Ras, T. Kirchartz, e U. Rau (WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Germany, 2011) Cap. 12.
- [42] J. Goldstein *et al.*, *Scanning Electron Microscopy and X-ray microanalysis* Academic/Plenum Publishers, (2003).
- [43] S. Schorr, C. Stephan, T. Törndahl, e R. Mainz em *Advanced Characterization Techniques for Thin Film Solar Cells*, Vol. 1 editado por D. Abou-Ras, T. Kirchartz, e U. Rau (WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Germany, 2011) Cap. 13.
- [44] M. Birkholz, *Thin Film Analysis by X-Ray Scattering*, Wiley-VCH, (2006).
- [45] P. Y. Yu, e M. Cardona, *Fundamentals of Semiconductors*, Springer, Berlin (1996).
- [46] P. A. Fernandes, P. M. P. Salomé, A. F. da Cunha, e B.-A. Schubert, *Thin Solid Films* **519**, 7382 (2010).
- [47] P. A. Fernandes, P. M. P. Salomé, e A. F. da Cunha, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **43**, 215403 (2010).
- [48] M. Himmrich, e H. Haeuseler, *Spectrochim. Acta* **47**, 7 (1991).
- [49] T. Gurel, C. Sevik, e T. Cagin, *Phys. Rev. B* **84**, 205201 (2011).

- [50] H. Yoo, e J. Kim, *Thin Solid Films* **518**, 6567 (2010).
- [51] V. Kheraj *et al.*, *Journal of Crystal Growth* (2010), doi:10.1016/j.jcrysgro.2011.10.034.
- [52] J. He *et al.*, *Journal of Alloys and Compounds* **511**, 129 (2012).
- [53] L. Price, I. Parkin, A. Hardy, e R. Clark, *Chem. Mater.* **11**, 1792 (1999).
- [54] J. P. Leitão *et al.*, *Phys. Rev. B* **84**, 165211 (2011).
- [55] M. D. Sturge, E. Cohen, e K. F. Rodgers, *Phys. Rev. B* **15**, 3169 (1977).
- [56] A. P. Levanyuk, e V. V. Osipov, *Sov. Phys. Usp.* **24**, 187 (1981).
- [57] J. I. Pankove, *Optical Processes in Semiconductors*, Dover Publications, Inc., New York (1990).
- [58] A. P. Levanyuk, e V. V. Osipov, *Sov. Phys. Usp.* **v**, 727 (1981).
- [59] A. P. Levanyuk, e V. V. Osipov, *Sov. Phys. Semicond.* **7**, 721 (1973).
- [60] J. J. Hopfield, D. G. Thomas, e M. Gershenzon, *Phys. Rev. Letters* **10**, 162 (1963).
- [61] D. G. Thomas, M. Gershenzon, e F. A. Trumbore, *Phys. Rev. A* **133**, 269 (1964).
- [62] J. P. Leitão, *Provas de Aptidão Pedagógica e Capacidade Científica*, Universidade de Aveiro, Aveiro, 1992.
- [63] M. Gershenzon, F. A. Trumbore, R. M. Mikulyak, e M. Kowalchik, *J. Appl. Phys.* **36**, 1528 (1965).
- [64] J. S. Prener, e F. E. Williams, *J. Phys. Chem. Solids* **8**, 461 (1959).
- [65] A. T. Vink, e C. Z. van Doorn, *Phys. Letters* **1**, 332 (1962).
- [66] R. Dingle, *Phys. Rev.* **184**, 788 (1969).
- [67] E. Zacks, e A. Halperin, *Phys. Rev. B* **6**, 3072 (1972).
- [68] T. Schmidt, K. Lischka, e W. Zulehner, *Phys. Rev. B* **45**, 8989 (1992).
- [69] A. Bauknecht, S. Siebentritt, J. Albert, e M. Ch. Lux-Steiner, *J. Appl. Phys.* **89**, 4391 (2001).
- [70] K. Maeda, *J. Phys. Chem. Solids* **26**, 595 (1965).
- [71] M. J. Romero *et al.*, *Phys. Rev. B* **84**, 165324 (2011).
- [72] K. Hönes, E. Zscherpel, J. Scragg, e S. Siebentritt, *Physica B*. **404**, 4949 (2009).
- [73] M. Grossberg *et al.*, *Thin Solid Films* **519**, 7403 (2010).
- [74] M. Grossberg, J. Krustok, J. Raudoja, e T. Raadik, *Appl. Phys. Lett.* **101**, 102102 (2012).
- [75] B. G. Mendis *et al.*, *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, (2012), DOI: 10.1002/pip.2279.
- [76] S. Levchenko *et al.*, *Phys. Rev. B* **86**, 045206 (2012).
- [77] Koichiro Oishi *et al.*, *Thin Solid Films* **517**, 1449 (2008).
- [78] M. G. Sousa *et al.*, *Thin Solid Films*, aceite para publicação.
- [79] P. K. Sarswat, M. L. Free, e A. Tiwari, *Phys. Status Solidi B* **248**, 9 (2011).
- [80] X. Fontané *et al.*, *Journal of Alloys and Compounds* **539**, 190 (2012).
- [81] M. Gabás *et al.*, *Solar Energy Materials & Solar Cells* **95**, 2327 (2011).
- [82] T. Thongtem, C. Pilapong, e S. Thongtem, *Current Applied Physics* **9**, 1272 (2009).